



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ SE
STANDARDNÍ N-I-P STRUKTUROU A JEJICH
OPTIMALIZACE**

PREPARATION OF PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH REGULAR N-I-P ARCHITECTURE AND THEIR
OPTIMIZATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Simona Poláková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1516/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Simona Poláková**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava perovskitových solárních článků se standardní n–i–p strukturou a jejich optimalizace

Zadání diplomové práce:

1. Pojednejte o vlastnostech perovskitových fotovoltických článků, zaměřte se především na perovskitové fotovoltické články se standardní strukturou. Seznamte se s přípravou perovskitových tenkých vrstev a struktur fotovoltických článků na jejich bázi.
2. Pomocí dostupných metod nanášení z roztoku připravte perovskitové fotovoltické články se standardní strukturou a pokuste se optimalizovat proces jejich výroby.
3. Interpretujte naměřené výsledky a to především z pohledu účinnosti připravených fotovoltických článků.
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Simona Poláková
student(ka)

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom perovskitových solárnych článkov so štandardnou n-i-p štruktúrou. Teoretická časť tejto práce sa venuje predovšetkým stabilite perovskitových solárnych článkov, to znamená vplyvu tepelnej stability a vplyvu UV žiarenia na celkovú stabilitu perovskitových solárnych článkov. Ďalej boli bližšie popísané možnosti prípravy a štruktúra solárnych článkov a materiály, ktoré sa používajú pre prípravu elektrónovej a dierovej transportnej vrstvy. Experimentálna časť sa zaoberá optimalizáciou výroby perovskitových solárnych článkov (hlavne z pohľadu výslednej účinnosti konverzie slnečnej energie), popisom postupu prípravy príslušnej štruktúry fotovoltackého článku a interpretácií nameraných výsledkov.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the study of perovskite solar cells with a regular n-i-p architecture. The theoretical part of this work is mainly focused on the stability of perovskite solar cells, i.e. thermal stability and the influence of UV radiation on final perovskite solar cell stability. Furthermore, the deposition methods, the architecture of solar cells and the materials used for the preparation of electron and hole transport layers were described in more detail. The experimental part deals with the optimization of the preparation of perovskite solar cells (especially in terms of resulting photovoltaic conversion efficiency), with a description of the structure preparation process of the final photovoltaic cell and the interpretation of the measured results.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Perovskit, perovskitový solárny článok, štandardná štruktúra, optimalizácia, rotačné nanášanie, oxid titaničitý, účinnosť fotovoltackej konverzie, volt-ampérové charakteristiky.

KEYWORDS

Perovskite, perovskite solar cell, regular architecture, optimization, spin-coating, titanium dioxide, photovoltaic conversion efficiency, current-voltage characteristics.

POLÁKOVÁ, S. *Příprava perovskitových solárních článků se standardní n-i-p strukturou a jejich optimalizace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Pod'akovanie:

Na tomto mieste by som sa rada poďakovala môjmu vedúcemu diplomovej práce pánovi Ing. Janovi Pospíšilovi, Ph.D. za jeho odborné rady, ústretový prístup, pomoc a čas, ktorý mi venoval pri tvorbe tejto diplomovej práce. Taktiež by som sa rada poďakovala mojej rodine a najbližším priateľom, ktorí ma podporovali počas celého štúdia.

OBSAH

1 Úvod	7
2 Teoretická časť	8
2.1 Perovskit	8
2.2 Štruktúra perovskitových solárnych článkov	8
2.2.1 Štandardná mezoporézna štruktúra	9
2.2.2 Štandardná planárna štruktúra	9
2.2.3 Invertovaná planárna štruktúra	9
2.3 Metódy prípravy perovskitových solárnych článkov	10
2.3.1 Atramentová tlač	10
2.3.2 Drop casting	10
2.3.3 Spray coating	11
2.4 Stabilita perovskitových solárnych článkov	11
2.4.1 Vplyv UV žiarenia	11
2.4.2 Vplyv tepelnej stability na perovskit	12
2.5 Dierovo transportná vrstva (HTL)	14
2.5.1 Spiro-OMeTAD	14
2.5.2 PTAA	15
2.5.3 Anorganické materiály	16
2.6 Elektronová transportná vrstva (ETL)	16
2.6.1 Oxid titaničitý	16
2.6.2 Oxid zinočnatý	17
2.6.3 Oxid cíničitý	17
2.6.4 Fullerén a jeho deriváty	17
3 Súčasný stav riešenej problematiky	18
3.1 Možnosti náhrady TiO_2 v PSC so štandardnou štruktúrou	18
3.2 Perovskitové solárne články s najvyššou účinnosťou	21
4 Experimentálna časť	28
4.1 Štruktúra solárneho článku	28
4.2 Použité materiály	28
4.2.1 Substrát ITO	28
4.2.2 Oxid titaničitý	28
4.2.3 Prekurzor perovskitu INK I101 (Ossila)	28
4.2.4 Spiro-OMeTAD	29
4.3 Použité prístroje	29
4.3.1 Prístroj na rotačné nanášanie	29

4.3.2	Solárny simulátor.....	30
4.3.3	Elektrometer	31
4.4	Postup prípravy	31
4.4.1	Čistenie substrátu ITO	31
4.4.2	Nanesenie kompaktného oxidu titaničitého (c-TiO ₂)	31
4.4.3	Nanesenie mezoporézneho TiO ₂ (m-TiO ₂).....	31
4.4.4	Nanesenie aktívnej vrstvy.....	31
4.4.5	Nanesenie Spiro-OMeTAD	32
5	Výsledky a diskusia	33
6	Záver	44
7	Zoznam použitých zdrojov	46
8	Zoznam použitých skratiek a symbolov	50
8.1	Skratky	50
8.2	Symboly	50

1 ÚVOD

Ľudstvo už niekoľko rokov hľadá zdroj energie, ktorý je nielen environmentálne udržateľný, ale je aj komerčne dostupný. Súčasný globálny dopyt po energii je približne 16 TW a odhaduje sa, že do roku 2050 by sa spotreba energie mala zvýšiť nad 30 TW. Z tohto dôvodu sa vedú rôzne výskumy, s cieľom získať efektívny systém výroby energie hlavne z obnoviteľných zdrojov, akými sú prílivová, hydrotermálna, geotermálna, veterná, solárna energia atď. Medzi rôznymi zdrojmi energie je práve solárna energia považovaná za najslubnejšiu a najúčinnnejšiu z dôvodu jej hojnej dostupnosti. Jedinečnosť slnečnej energie sa dá odvodiť aj zo skutočnosti, že jedna hodina nepretržitého osvetlenia slnečnej energie je schopná splniť naše ročné energetické požiadavky, ak sa všetka dopadajúca slnečná energia premení na elektrinu. Používanie fotovoltaiických solárnych článkov na výrobu energie sa teda javí ako sľubný spôsob, pretože premieňajú slnečné svetlo priamo na elektrinu [1].

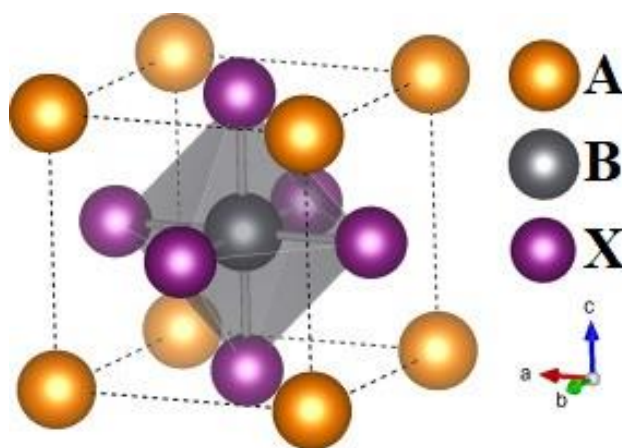
V priebehu rokov možno vývoj rôznych fotovoltaiických technológií rozdeliť do troch samostatných generácií. Solárne články prvej generácie sú založené na kremíkových doštičkách, ktoré síce dokážu dosiahnuť vysokú účinnosť premeny energie, ale zároveň majú vysoké výrobné náklady. S cieľom znížiť náklady boli vyvinuté solárne články druhej generácie, ktoré boli založené na amorfnom kremíku, selenide indiu a gália, meďnatého a teluridu kadmia. Výkon solárnych článkov druhej generácie bol vo všeobecnosti slabý v porovnaní s článkami prvej generácie, čo viedlo k vývoju technológií solárnych článkov vznikajúcich v tretej generácii. V súčasnosti sa výskum zameriava hlavne na solárne články tretej generácie, ktoré zahŕňajú organické, polymérne a perovskitové solárne články [2].

Perovskitové solárne články sú stredobodom záujmu medzi fotovoltaiickými technológiami tretej generácie vďaka ich neuveriteľnej účinnosti premeny energie spolu s nižšími nákladmi a ľahkou výrobou. Miyasaka a spol. uviedli prvé fotovoltaiické zariadenie založené na perovskitovom materiáli na báze halogénu olovnatého ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) s účinnosťou premeny energie 2,2 %. Po nahradení brómu jódom v $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sa účinnosť mierne zvýšila na 3,8 %. Potom v roku 2012 Kim a kol. úspešne vyrobili prvý solárny článok na báze perovskitu v pevnom skupenstve s účinnosťou premeny energie 9,7 %. V tomto solárnom článku bol použitý Spiro-OMeTAD ako vrstva zabezpečujúca transport dier. V niekoľkých nasledujúcich rokoch (2017) dosiahli perovskitové solárne články certifikovanú účinnosť premeny energie vyššiu ako 23 %. V súčasnej dobe sa certifikovaná účinnosť perovskitových solárnych článkov zvýšila až na 25,2 % [3].

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Perovskit

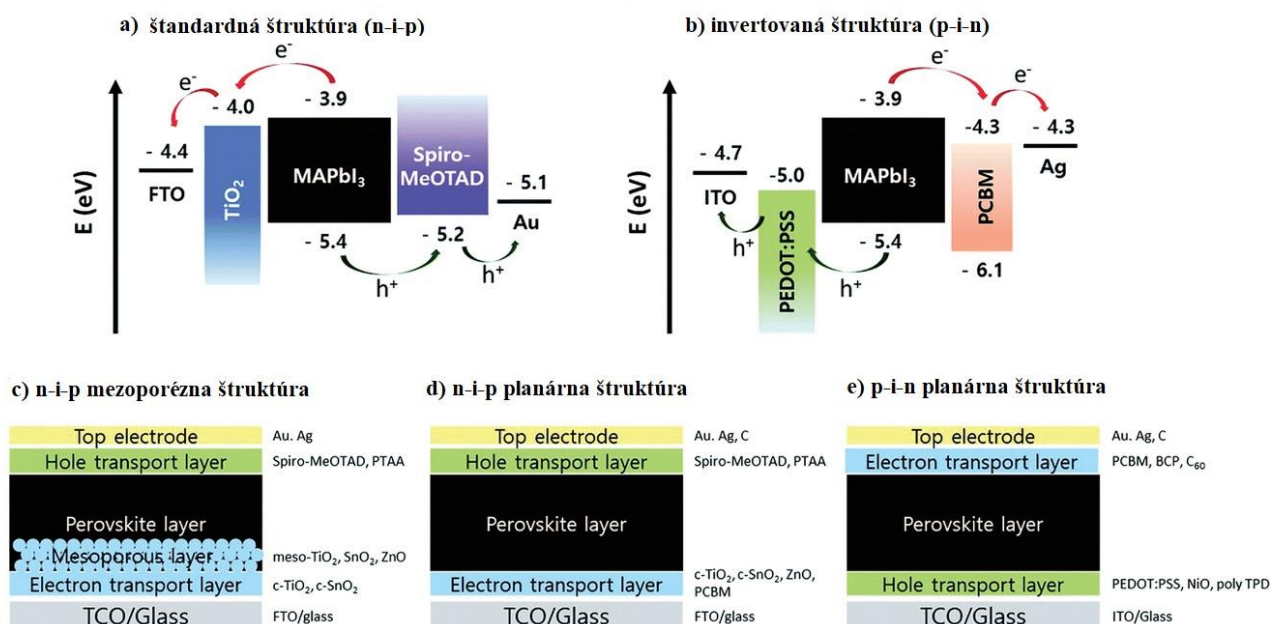
Perovskit je prírodný minerál titaničitanu vápenatého s chemickým vzorcom CaTiO_3 . Tento minerál prvýkrát objavil mineralóg Gustav Rose v roku 1839 a bol pomenovaný na počesť ruského mineralóga Leva Perovského. Všeobecne sa materiály, ktoré majú rovnakú kryštalovú štruktúru CaTiO_3 , označujú ako perovskitové materiály. Tieto perovskitové materiály majú typicky kubickú alebo tetragonálnu kryštalovú štruktúru so stechiometriou ABX_3 , kde A aj B sú kationy kovu a X je anión. Anión X je všeobecne kyslík, dusík, uhlík alebo halogén. Halogénové perovskity sú dvoch typov. Prvý typ je perovskit na báze halogénu alkalického kovu, ktorý obsahuje monovalenčný alkalický kation (A) ako Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ a Li^+ , dvojmocný kation (B) a to kation olova (Pb^{2+}), kation cínu (Sn^{2+}) alebo kation germánia (Ge^{2+}) a halogénový anión X (Cl^- , Br^- , I^- a F^-). Druhým typom je perovskit na báze organicko-anorganického halogénu. Tento typ perovskitu obsahuje anorganický jednomocný kation (A) ako metyl-amónium, formamidinium alebo etyl-amónium. Kation B a anión X sú rovnaké ako pri prvom type perovskitov. Ideálna perovskitová štruktúra má najvyššiu symetriu v kubickej štruktúre. Oktaedrálna sieť BX_6 zaberá roh a okraje štruktúry, zatiaľ čo A je v strede mriežky. Táto oktaedrálna sieť BX_6 hrá dôležitú úlohu pri určovaní vlastností fázového prechodu, zakázaného pásu a transportu [1], [4].



Obrázok 1: Kryštalová štruktúra perovskitu [4]

2.2 Štruktúra perovskitových solárnych článkov

Výkonnosť perovskitových solárnych článkov je vysoko závislá od ich štruktúry. Štruktúra perovskitových solárnych článkov (PSC) bude zase určovať výber materiálov, spôsoby nanášania materiálu a samozrejme kompatibilitu medzi rôznymi komponentami v zariadení. Perovskitové solárne články sa skladajú z aktívnej perovskitovej vrstvy, ktorá je vložená medzi vrstvu prenášajúcu elektróny (ETL) a vrstvu prenášajúcu diery (HTL). Vzhľadom na usporiadanie týchto vrstiev rozlišujeme dva typy štruktúr a to štandardnú štruktúru (n-i-p) a invertovanú štruktúru (p-i-n). Tieto dve štruktúry môžu byť ďalej rozdelené do dvoch kategórií: mezoporézna a planárna štruktúra. Mezoporézna štruktúra má zvyčajne konfiguráciu n-i-p: kompaktný ETL/ mezoporézny ETL/ perovskit/ HTL/ elektróda. Planárna štruktúra môže mať konfiguráciu n-i-p aj p-i-n. Štruktúra n-i-p zvyčajne spočíva v nanosení perovskitového materiálu na zakryté priehľadné substráty s kompaktnou vrstvou TiO_2 a voliteľnou mezoporéznou vrstvou TiO_2 (prípadne Al_2O_3). Invertovaná štruktúra (p-i-n) spočíva v nanosení perovskitového materiálu na priehľadné substráty pokryté HTL ako je napr. PEDOT:PSS. Doteraz vyrobené perovskitové solárne články založené na mezoporéznej a planárnej štruktúre vykazujú vysoký výkon a stabilitu [5], [6].



Obrázok 2: Typy štruktúr perovskitových solárnych článkov [5]

2.2.1 Štandardná mezoporézna štruktúra

Konvenčná mezoporézna štruktúra bola prvým usporiadaním testovaných fotovoltaiických článkov na báze perovskitu. Záujem o tento typ solárnych článkov sa zvýšil ešte viac po tom, ako sa vytvorili mezoporézne štruktúry, kde sa tekutý elektrolyt nahradil vodivým materiálom v pevnom stave.

V mezoporéznych solárnych článkoch sa kompaktná vrstva nanáša na vrstvu oxidu cínu dopovaného fluórom (FTO), ktorá zvyčajne prepúšťa elektróny a blokuje diery. Na nanášanie vrstvy TiO_2 sa všeobecne používajú tri spôsoby, a to poťahovanie odstrednením, naprašovaním a elektrostatickým zvlákňovaním. Štruktúra a hrúbka mezoporéznej vrstvy ovplyvňujú výkon zariadenia. Tento počiatočný krok v perovskitových solárnych článkoch vytvoril dôležitú oblasť záujmu vo fotovoltaike pre výskumných pracovníkov a následne viedol k vývoju a rozvoju ďalších konfigurácií zariadení na báze perovskitu [2], [5].

2.2.2 Štandardná planárna štruktúra

Planárne perovskitové solárne články sa študovali kvôli ich jedinečným výhodám, ako sú nízka cena, ľahké spracovanie a nízkoteplotný proces. Planárna štruktúra v perovskitových článkoch sa môže vyrábať buď pomocou štandardnej alebo invertovanej štruktúry. Štandardná štruktúra je podobná s mezoporéznu štruktúrou s výnimkou toho, že v tomto type štruktúry sa nevyužívajú mezoporézne materiály. V perovskitových solárnych článkoch má každá vrstva dôležitý vplyv na výkon zariadenia. Bolo prijatých veľa stratégií na optimalizáciu výkonu planárnych PSC, ako je regulácia kryštalického perovskitu, návrh novej zložky perovskitu, kontrola geomorfologie a modifikácia transportných vrstiev nosičov náboja. Štruktúra planárnych zariadení sa používa, pretože je vo svojej podstate kompatibilnejšia s flexibilnými a tandemovými aplikáciami. V súčasnosti vykazujú planárne perovskitové solárne články relatívne vysoké hodnoty účinnosti premeny konverzie a to 20 % až 21,4 % [5].

2.2.3 Invertovaná planárna štruktúra

Invertovaná štruktúra perovskitových solárnych článkov je odvodená od organického solárneho článku. V prípade planárnej invertovanej štruktúry sa najskôr uloží vrstva HTL, a potom vrstva ETL. Zariadenia s invertovanou štruktúrou vykazujú mnoho výhod, ako je ľahký výrobný proces, vysoká

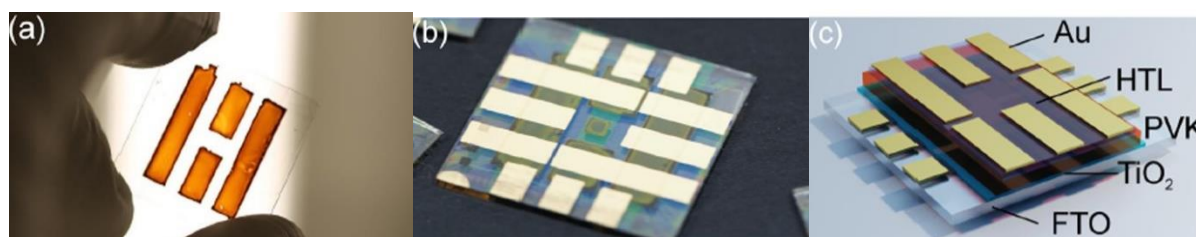
stabilita a zanedbateľná hysterezia s vysokou účinnosťou 18 %. Invertované perovskitové solárne články majú veľký potenciál využitia vo flexibilných a výkonných fotovoltaiických zariadeniach. PEDOT:PSS sa v invertovanej štruktúre využíva pre prepravu dier vďaka jeho vyššej vodivosti a dobrej priehľadnosti. Mnoho invertovaných štruktúr je konštruovaných s heterojunkčnou konfiguráciou PEDOT:PSS/perovskit/PCBM (PEDOT= poly(3,4-etyléndioxytiefén) a PSS= polystyrénsulfonát). Prvé invertované planárne perovskitové solárne články vznikli z koncepcie organickej fotovoltaiiky, kde sa PEDOT:PSS použil ako materiál pre prepravu dier a PCBM ako materiál pre prenos elektrónov. Heo a kol. porovnali invertovanú štruktúru solárneho článku (ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Au) so štandardnou štruktúrou (FTO/TiO₂/ MAPbI₃/PTAA/Au) solárneho článku a zistili, že invertovaná štruktúra mala vyššiu účinnosť. Wang a kol. použil modifikovaný PEDOT:PSS, ktorý priniesol zvýšenie účinnosti premeny energie 15,7 % so zvýšeným napätím naprázdno V_{OC} 1,06 V a zlepšenou dlhodobou stabilitou [2], [5], [7], [8].

2.3 Metódy prípravy perovskitových solárnych článkov

Lahká výroba a vynikajúce elektrostatické vlastnosti hybridných organicko-anorganických perovskitových materiálov s veľkým výkonom iniciovali myšlienku úspešnej komercializácie perovskitových solárnych článkov. Doteraz sa na výskumné účely v laboratóriách používa široko používaná povrchová úprava. Avšak na výrobu veľkoplošného PSC nie je možné použiť techniky rotačného nanášania. Z tohto dôvodu sa hľadajú alternatívne metódy na výrobu týchto fotovoltaiických článkov. Medzi tieto techniky patrí atramentová tlač, drop casting a spray coating [1].

2.3.1 Atramentová tlač

Technológia atramentovej tlače je prevzatá z tlače novín a grafiky. Výhodou tejto techniky, v porovnaní s inými technikami nanášania, je to, že ponúka na požiadanie vzorovanie bez masky, nízke náklady, efektívne využitie materiálu a poskytuje tlač s vysokým rozlíšením a slobodou dizajnu. Táto metóda bola prvýkrát použitá v roku 2014, kde bol vyrobený prvý planárny PSC technikou atramentovej tlače s nanokarbonátom HTL. Boli pozorované dva spôsoby výroby vrstvy MAPbI₃ s použitím tejto techniky. Metóda, pri ktorej bol pripravený zmesový atrament s použitím MAI a uhlíka, ktorý sa tlačil cez PbI₂. Po hodine zahrievania bola vrstva PbI₂ transformovaná do vrstvy MAPbI₃. Táto metóda ukazovala najlepšie výsledky. Hashmi a spol. skúmali stabilitu solárnych článkov tlačených atramentom pri výrobe na vzduchu s intenzívnou UV expozíciou. Tieto solárne články vykazovali stabilitu voči vlhkosti a teplu. Je možné povedať, že táto technológia je schopná produkovať stabilné a trvácne perovskitové solárne články [1].



Obrázok 3: a) Vrstva perovskitu tlačená atramentom na sklenenom substráte potiahnutom FTO/TiO₂. b) Fotografia PSC tlačených atramentom. c) Schematický diagram solárneho článku, na ktorom sú označené jednotlivé vrstvy [1]

2.3.2 Drop casting

Tento postup výroby je lacný, ľahký a umožňuje výrobu článkov vo veľkom meradle. Spôsob prípravy sa uskutočňuje jednoduchým prenosom roztoku prekursora perovskitu cez substrát a následným zahrievaním, aby sa odstránil nadbytok rozpúšťadla. Pri tejto metóde nie sú potrebné žiadne ďalšie špeciálne zariadenia. Výroba perovskitových solárnych článkov metódou drop casting bola prvýkrát

použitá Hanom a kol. v roku 2014. Perovskitová vrstva bola nanosená priamo na dvojité vrstvy mezoporézneho ZrO_2 a mezoporézneho TiO_2 , čím bola eliminovaná požiadavka na HTL vrstvu. Do roztoku prekursoru bolo pridané aditívum, konkrétne kyselina 5-aminovalerová, čo viedlo k vzniku perovskitového filmu, ktorý mal zvýšenú výplň pórov a nízku koncentráciu defektov. Neskôr bola použitá na výrobu perovskitovej vrstvy metóda odlievania za tepla. Bola získaná uniformná vrstva s účinnosťou 18 % v zariadeniach so štandardnou planárnou štruktúrou [1].

2.3.3 Spray coating

Táto technika sa široko používa pri výrobe oxidových tenkých vrstiev, organických fotovoltaiických článkov, ale taktiež sa môže použiť na výrobu tenkých vrstiev perovskitu. Experimentálne nastavenie požadované pre túto techniku je rovnaké ako pri atramentovej tlači. Má dva systémy, atomizačný a depozičný systém, ktoré sú spojené kremíkovou dýzou, cez ktorú môžeme pridať roztok prekursoru perovskitu. Rozprašovač prevádza roztok perovskitu na malé kvapôčky. Potom prúd plynu vedie kvapôčky do substrátu, a keď sa rozpúšťadlo odparí, tak sa perovskitový film usadí na substrát. V závislosti od spôsobu disperzie kvapôčok na substráte sa táto metóda klasifikuje na ultrazvukové sprejovanie, pneumatické sprejovanie (prúdením plynu) a elektrosprejovanie (elektrostatickou odpudivou silou). Pri výrobe perovskitových a ETL vrstiev sa použilo ultrazvukové sprejovanie.

Barrow a kol. použili túto metódu prvýkrát na výrobu planárneho perovskitového solárneho článku so zmesou vrstvy halogénového perovskitu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) a bola dosiahnutá účinnosť 11 %. Kvalita nanesej perovskitovej vrstvy sa môže kontrolovať pomocou kvapiek prekursoru počas nanášania sprejovaním. Povrchové napätie je jedným z rozhodujúcich faktorov pre kvalitu filmu pripraveného touto technikou. Veľké povrchové napätie vedie k akumulácii roztoku prekursorov perovskitu nad substrátom, čo vedie ku zlej zmáčateľnosti. Je vhodné udržiavať substrát pri vysokej teplote, aby sa zvýšila rýchlosť odparovania rozpúšťadla [1].

2.4 Stabilita perovskitových solárnych článkov

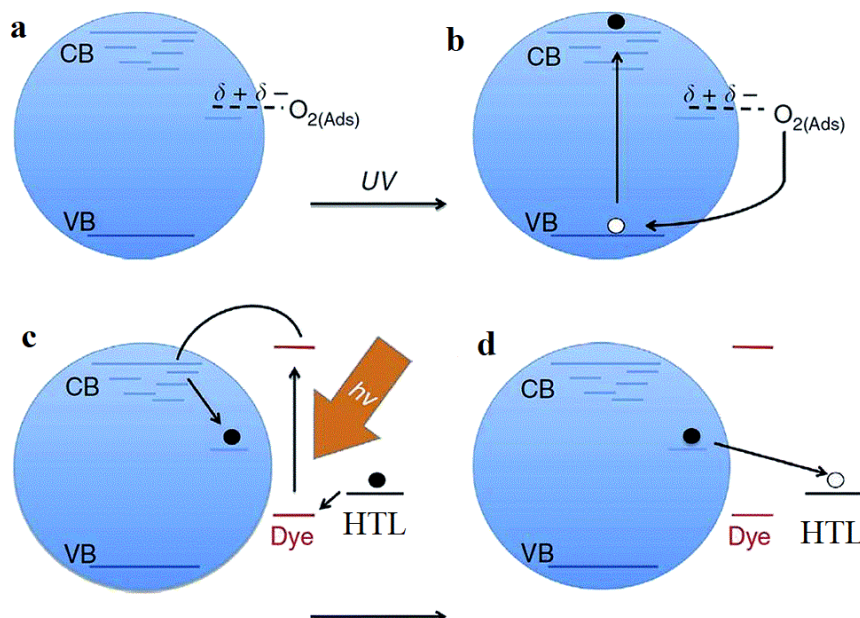
Perovskitové solárne články (PSC) s účinnosťou vyššou ako 25 % ukázali sľubné vyhliadky na budúcu zelenú technológiu. Vystavenie vlhkosti spolu s teplotou a foto nestabilitou sú kritickými otázkami obmedzujúcimi komercializáciu zariadení PSC. Nestabilita PSC vyvolaná perovskitom skutočne prispieva k celkovému procesu degradácie, a teda ovplyvňuje výkon zariadenia, spolu s rozkladom dierovej transportnej vrstvy (HTL) a elektrónovej transportnej vrstvy (ETL). Väčšina štúdií pojednáva hlavne o pokrokoch smerujúcich k zlepšeniu dlhodobej stability PSC. Medzi tieto snahy patrí napríklad zavedenie nových dierovo transportných vrstiev (HTL), výroba perovskitových materiálov, medzifázové úpravy, elektródy a nové konfigurácie zariadenia [10].

2.4.1 Vplyv UV žiarenia

Vo väčšine solárnych článkov sa často používajú ultrafialové (UV) filtre, aby sa zabránilo nestabilite. Nestabilita PSC spôsobená UV žiarením sa pripisuje zmenám, ku ktorým dochádza v kompaktnom- TiO_2 (c- TiO_2) alebo mezoporéznom- TiO_2 (m- TiO_2). UV efekt je dominantný, ak sú prístroje utesnené a správne zapuzdrené pred prenikaním kyslíka a vlhkosťou. Foto-generované otvory vytvorené v TiO_2 po vystavení UV žiareniu reagujú s kyslíkom adsorbovaným na voľných povrchových plochách kyslíka, čím pôsobia ako hlboké pasce, ktoré vedú k rekombinácii. Posledné štúdie ukazujú, že plošné zapuzdrené PSC založené na c- TiO_2 sa stále stretávajú s problémami degradácie pod UV svetlom. Kvôli tomuto by mala byť stabilná ETL vrstva nevyhnutnou podmienkou pre dlhodobú prevádzku jednotných kontaktných miest [10].

Mechанизmus rozkladu úzko súvisí s povrchovou chémiou TiO_2 , ako je to znázornené na obrázku (viď Obrázok 4). Kvôli poruchám kryštálov je v štruktúre TiO_2 prítomných veľa voľných miest, najmä na povrchu, kde je z okolia adsorbovaný molekulárny kyslík (O_2). Prázdne miesta, ktoré sú kladne nabité, adsorbujú molekulu O_2 a prenášajú elektróny z TiO_{2-x} a tvoria komplex $\text{Ti(IV)}^+\text{O}_2^-$. Keď je

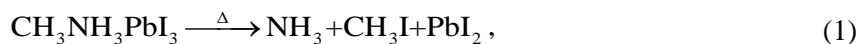
prístroj vystavený UV žiareniu, vo vrstve TiO_2 sa vytvárajú páry elektrón-diera, ako je to znázornené na obrázku 4 a-b (viď Obrázok 4). Otvory vo valenčnom pásme sa rekombinujú s elektrónmi, ktoré uvoľňujú O_2 , ako je znázornené na obrázku 4 c-d (viď Obrázok 4). V dôsledku toho sa generujú voľné elektróny a prázdne voľné miesta, ktoré vedú k darovaniu elektrónov vnútorného obalu. Energia týchto elektrónov je približne o 1 eV menšia ako elektróny vodivého pásma v kryštály TiO_2 . Zvyšný prebytok voľných elektrónov vo vodivom pásme sa rekombinuje s otvormi v prenosovej vrstve. Rýchlosť takejto rekombinácie významne ovplyvňuje výkonnosť zariadenia [10].



Obrázok 4: Schéma degradácie vrstvy TiO_2 [10]

2.4.2 Vplyv tepelnej stability na perovskit

Keď solárne články pracujú na priamom slnku, môžu byť teploty zariadenia zvyčajne o 45 °C vyššie ako teploty okolia. Podľa medzinárodných štandardov (skúšky klimatických komôr IEC 61646) je na zabezpečenie konkurencie s inými technológiami solárnych článkov potrebná dlhodobá stabilita pri 85 °C. Práve preto priťahuje štúdium tepelnej stability perovskitových solárnych zariadení pozornosť svetového výskumu. Boli navrhnuté rôzne cesty degradácie a téma aj naďalej zostáva predmetom diskusií. Materiál MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) v priebehu času zjavne stráca svoje vynikajúce vlastnosti pri získavaní svetla, pretože sa po nominálnej strate $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ vyvinie na PbI_2 . Degradácia z $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na PbI_2 je s najväčšou pravdepodobnosťou sprevádzaná uvoľňovaním plynov jednoduchou sublimáciou alebo asistovanou chemickou reakciou. Bolo navrhnuté, aby prvý krok straty hmoty počas tepelnej degradácie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ v inertnej atmosfére prebiehal takto:



Očakáva sa, že určenie zloženia týchto uvoľňovaných plynov počas riadenej tepelnej degradácie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ presne určí dráhy degradácie. V literatúre je možné nájsť rôzne interpretácie týkajúce sa chemickej povahy týchto uvoľňovaných plynov počas tepelnej degradácie a niekoľko štúdií analyzovalo vplyv vnútornej degradácie a tepelnej stability perovskitov. V tejto podkapitole je opísaný prehľad vplyvu tepelnej stability na perovskity založený na rôznych aspektoch, ako je chemická, kryštalografická, morfológická a optická degradácia [12].

Chemická a štruktúrálna degradácia

Fan a kol. študovali tepelnú degradáciu MAPbI₃ výrobou mikrodostičiek MAPbI₃. Mikrodostičky sú vysoko kryštalické, a preto poskytujú vynikajúcu príležitosť študovať mechanizmy štruktúrnej degradácie perovskitov. Autori skúmali kryštalickú štruktúru pod tepelnou stimuláciou pomocou in situ transmisnej elektrónovej mikroskopie s vysokým rozlíšením (HRTEM). Zistili, že takmer 75 % pôvodnej perovskitovej tetragonálnej fázy sa vrátilo do trigonálneho jodidu olovnatého (PbI₂) po 100 sekundách zahrievania na 85 °C. Degradácia sa iniciuje prerušením slabej väzby Pb-I-Pb, po ktorom sa PbI₂ uvoľní do svojej energeticky priaznivej trigonálnej štruktúry. Počas tohto procesu CH₃NH₂ a HI sublimujú do plynnej fázy. Štúdie týchto zlúčenín uskutočnené v suchom a inertnom plynnom prostredí odhalili, že počas procesu degradácie nevznikajú žiadne hydráty MAPbI₃. Autori preto dospeli k záveru, že fázový prechod na PbI₂ nie je iniciovaný vlastnou hygroskopickosťou alkylamóniových kationov, ale je úplne spôsobený tepelne indukovanou degradáciou. Okrem toho sa hrúbka každej vrstvy mení s dobou žihania, pričom k tepelnej premene z MAPbI₃ na PbI₂ dochádza hromadnými alebo povrchovými reakciami. Zistilo sa, že reakčná rýchlosť vypočítaná pre minimálnu energetickú cestu z MAPbI₃ do PbI₂ prostredníctvom hromadnej degradácie je približne 100-krát pomalšia ako povrchovo iniciovaný rozklad. Preto autori dospeli k záveru, že povrchová degradácia je kineticky výhodná. Prvá vrstva sa degraduje a podkladová vrstva sa odkryje. Proces sa opakuje, kým sa celý materiál nerozloží, čo podporuje teóriu, že ide o povrchovo prevládajúcu reakciu [13].

Tepelná stabilita perovskitových solárnych článkov so štruktúrou ITO/TiO₂/MAPbI₃ bola študovaná Coningsom a spolupracovníkmi. Aby sa oddelila degradácia perovskitovej vrstvy od degradácie iných vrstiev, bola vylúčená vrstva pre prenos dier (HTL) a horná elektróda. Vzorky sa 24 hodín zahrievali na 85 °C za štyroch podmienok: pôvodný film (referenčný), v prostredí O₂, v prostredí N₂ a za štandardných podmienok. Röntgenové difraktogramy (XRD) odhalili tvorbu PbI₂ za podmienok okolia. Záverom tejto štúdie bolo, že perovskitová vrstva sa degradovala na PbI₂ za menej než 10 hodín [14].

Podobne Phillippe a spol. skúmali vplyv vyšších teplôt na filmy MAPbI₃ a MAPbI_{3-x}Cl_x. Vo svojej štúdii použili tvrdú röntgenovú fotoelektrónovú spektroskopiu (HX-PES). HX-PES pomáha porozumieť postupu rozkladu filmu stanovením chemického zloženia vzorky bez ohľadu na kryštalinitu. Na preskúmanie procesu rozkladu boli vzorky pripravené v prostredí bez obsahu kyslíka a vody a boli zahrievané v analytickej komore za ultravysokého vákuu. Filmy sa kvantitatívne analyzovali pomocou HX-PES extrakciou atómových pomerov. Zníženie týchto pomerov predstavuje premenu perovskitu na PbI₂. Zahrievanie na 100 °C počas 20 minút výrazne znížilo oba pomery. Ďalej sa pri zahrievaní na 200 °C oba pomery ešte výraznejšie znížili, čo naznačuje úplné rozloženie filmu PbI₂ [15].

Morfologická degradácia

Niekoľko štúdií sa zaoberalo skúmaním vplyvu teploty na morfológiu perovskitov. Conings a kol. študovali tepelnú stabilitu perovskitových solárnych článkov so štruktúrou ITO/TiO₂/MAPbI₃ pri tepelnom spracovaní pri teplote 85 °C počas 24 hodín za rôznych podmienok prostredia. Pôvodné perovskitové zariadenie vykazovalo presne definované vrstvy naskladané rovnomerne na seba, zatiaľ čo degradované vzorky vykazovali štruktúrne variácie. Pri vystavení okolitej atmosféry došlo k závažnejšej degradácii zariadenia s bodovými štruktúrami v perovskite a delamináciou z vrstvy TiO₂. Okrem toho topografické obrázky z mikroskopu atomárnych síl (AFM) ukázali významné štruktúrne zmeny pre vzorky merané za okolitých podmienok. Významné tmavé oblasti objavujúce sa na AFM obrázkoch boli spojené s oblasťami PbI₂, čo naznačuje degradáciu fotoprúdom v týchto oblastiach [12].

Optická degradácia

Bola skúmaná teplotná závislosť pásma a energetických hladín MAPbI₃ pomocou absorpčnej a fotoluminiscenčnej (PL) spektroskopie. Výsledky ukázali, že maximálna úroveň valenčného pásma

(VBM) a minimálna úroveň vodivého pásma (CBM) sa znížili o 110 meV, respektíve 77 meV, keď sa teplota zvýšila z 25 °C na 85 °C. Zakázaný pás MAPbI₃ sa tiež zvýšil o 33 meV so zvýšením teploty. Tieto výsledky sú významné pri navrhovaní solárnych článkov MAPbI₃ pri rôznych teplotách. Taktiež boli skúmané účinky vykurovania a chladenia na výkon perovskitových solárnych článkov MAPbI_{3-x}Cl_x zmenou teploty prístroja z izbovej teploty na 82 °C a ich následným vrátením na izbovú teplotu. V tejto štúdii sa tiež skúmali teplotne závislé ustálené stavy PL a časovo rozlíšené merania životnosti za použitia systému Linkam THM S600E. Pri 70 °C bola pozorovaná ireverzibilná optická a elektrická degradácia perovskitových filmov. Táto ireverzibilná degradácia pokračovala až do 82 °C, a dokonca aj keď sa prístroj ochladil späť pod 82 °C. Zistilo sa, že zvýšenie neusporiadanej fázy perovskitových filmov viedlo k drastickému zvýšeniu zachytávania náboja a k vývoju hlbšej hĺbky pasce [12].

Herz a kol. taktiež pozorovali postupný posun na hranici pásma MAPbI₃ pri zvýšenej teplote (100 °C) na základe meraní PL a transmitancie. Tieto výsledky naznačujú, že pozorovaný vnútorný tepelný rozklad perovskitových solárnych článkov pri nízkych teplotách môže obmedziť ich komerčné použitie [12].

2.5 Dierovo transportná vrstva (HTL)

Vrstva pre transport dier (HTL) vo všeobecnosti znižuje transportnú bariéru a blokuje transport elektrónov medzi perovskitom a elektródou s menšou rekombináciou nosiča, aby sa zvýšila účinnosť zariadenia. HTL hrajú rozhodujúcu úlohu pri zvyšovaní účinnosti PSC. Najmä HTL v konvenčných štruktúrach hrá dôležitú úlohu pri transporte dier, blokování elektrónov a ochrane perovskitu pred vonkajšími faktormi vrátane vlhkosti, tepla a kyslíka [5].

2.5.1 Spiro-OMeTAD

Spiro-OMeTAD je komerčne dostupný materiál na báze triarylamínu. Najčastejšie sa používa ako HTL vrstva, kvôli vhodnej energetickej hladine, vysokej rozpustnosti, amorfnému charakteru a vysokej teplote skleného prechodu. V roku 2012 polovodičové DSSC, v ktorých bol spiro-OMeTAD použitý ako HTL, preukázali účinnosť 9,7 %. Vedci sa preto vo veľkej miere zamerali na spiro-OMeTAD ako vrstvu HTL kvôli jeho význačnosti a širokej histórii používania. Na prekonanie nestability vrstvy spiro-OMeTAD sa uvádza niekoľko prístupov [5].

V práci Liu a spol. vniesli do PSC derivát tetrathiafulvalénu (TTF) bez akýchkoľvek dopantov typu p. Ďalším návrhom bolo vyriešiť nestabilitu PSC, pretože vrstva spiro-OMeTAD, ktorá predovšetkým vyplýva z jeho amorfnej povahy a jeho relatívne vysokej teploty skleného prechodu, upozorňovala na rôzne potencionálne aplikácie v optoelektronike [16].

V ďalšej práci predstavili spiro-OMeTAD v DSSC a používali ho ako efektívnu heterojunkčnú vrstvu vytvorenú z absorbérov farbív poskytujúcich vysoký výťažok fotónmi indukovaného elektrického prúdu. Spiro-OMeTAD bol adaptovaný v PSC, čo viedlo k prelomu v účinnosti presahujúcej 22 %, ako aj k podstatne zlepšenej stabilite [5].

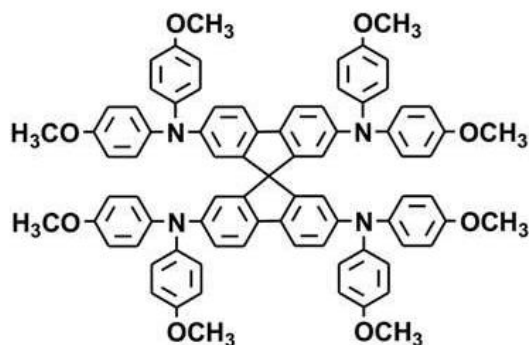
Kim a kol. nahradili tekutý elektrolyt tuhým spiro-OMeTAD ako HTL v perovskitovom solárnom článku. Ďalej bola použitá tenká vrstva chrómu (Cr) 10 nm, ktorá bola medzi spiro-OMeTAD ako HTL a hornou zlatou elektródou. Cr vrstva zlepšila stabilitu PSC. Zmena tuhého spiro-OMeTAD poskytla podstatné zvýšenie účinnosti a stability, ktoré presiahlo 10 %. Taktiež sa docielila stabilná prevádzka 500 hodín na vzduchu bez zapuzdrenia [17].

Bui a kol. navrhli a syntetizovali jednoduché chemické cesty, ktoré by mali fungovať rovnako efektívne ako štandardná zlúčenina spiro-OMeTAD. Tieto zlúčeniny vykazovali vysokú tepelnú stabilitu, primeranú morfológiu a zlepšené hydrofóbne vlastnosti. Lítna soľ bis (trifluórometán) sulfonimidu lítneho (LiTFSI) a terc-butylpyridín (TBP) sú v spiro-OMeTADe široko dotované. LiTFSI priťahuje vodu, čo vedie k urýchlenej degradácii perovskitu. Cheng a spol. hlásili vysoké účinnosti (18,4 %) v zariadeniach zahrnutých do TBATFSI. Jednotky PSC založené na TBA-TFSI-TBA-PF6 vykazovali významne zvýšenú environmentálnu a tepelnú stabilitu tým, že zachovávajú viac

ako 60 % počiatočnej účinnosti po jednom mesiaci starnutia v tme s 50% vlhkosťou a po 8 hodinách zahrievania na 85 °C v podmienkach okolia (50% vlhkosť) [18].

Mali a kol. predstavili nové prírodné extrahované zosieťované uhlíkové nanočastice ako transportnú vrstvu dier (C-HTL). Uhlíkové C-HTL na báze uhlíka spracované pomocou aloe vera poskytujú až 12,50% účinnosť so zvýšenou stabilitou na vzduchu až 1000 hodín pri relatívnej vlhkosti 45 % [19].

Han a kol. pripravili organicko-anorganický HTL, ktorý bol zložený zo spiro-OMeTAD a Cu_9S_5 vrstvy. Modifikované dierové a elektrónové transportné vrstvy boli aplikované v štandardnej štruktúre perovskitových solárnych článkoch. Nakoniec dosiahli účinnosť 17,10 % a zadržali asi 96 % účinnosti po 1200 hodinách v okolitej atmosfére bez akejkoľvek enkapsulácie. V ďalšej štúdii uvádzali zlepšenú stabilitu s účinnosťou o 21,44 % pomocou hybridných HTL na báze WO_3 / spiro-OMeTAD [20].

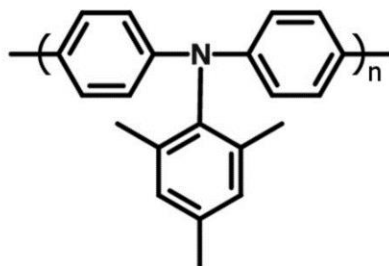


Obrázok 5: Chemická štruktúra spiro-OMeTAD [21]

2.5.2 PTAA

Poly[bis(4-fenyl)(2,5,6-trimetylfenyl)amín] (PTAA) bol použitý ako náhrada spiro-OMeTADu ako vrstvy pre prenos dier (HTL) v perovskitových solárnych článkoch so štandardnou štruktúrou. Použitie tohto polymérneho HTL poskytlo účinnosť 12 % so zvýšeným napätím naprázdno (V_{oc}) 0,977 V, prúdovej hustoty (J_{sc}) 16,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a faktorom plnenia (FF) 72,7 %. V ďalšej štúdii Huang a kol. prvýkrát predstavili PTAA dopovaný 2,3,5,6-tetrafluór-7,7,8,8-tetracyanochinodimetánom (F4-TCNQ) ako HTL v invertovanej štruktúre a bola dosiahnutá účinnosť 17,5 %. Táto vrstva na prenos dier sa ukázala ako ideálny kandidát na riešenie nestability zariadenia, najmä pri osvetlení a zvýšenej teplote [5].

Snaith a kol. dosiahli účinnosť solárneho článku, s PTAA ako dierovo transportnou vrstvou, 23,6 % pri osvetlení štrnástimi slnečnými lúčmi a udržal si viac ako 90 % účinnosti po 150 hodinách pod desiatimi slnečnými lúčmi. Han a kol. použili PTAA dopovaný 4-izopropyl-4'-metyldifenyljódium tetrakis(pentafluórfenyl) borátom (TPFB) ako HTL v tandemových solárnych článkoch CIGS/PVSK. Na týchto zariadeniach bola dosiahnutá certifikovaná 22,43% účinnosť. Pri okolitých podmienkach si zachovali 88 % pôvodnej účinnosti pri úplnom slnečnom osvetlení [5].



Obrázok 6: Chemická štruktúra PTAA [22]

2.5.3 Anorganické materiály

Anorganické HTL sú potenciálne vynikajúcimi náhradami, pretože vykazujú vyššiu mobilitu a stabilitu v porovnaní s organickými HTL. V poslednej dobe sa zaznamenala primeraná účinnosť pre planárne (18,51 %) a mezoporézne štruktúry (20,4 %) perovskitových solárnych článkov s CuGaO_2 a CuSCN . Anorganické HTL, ako napríklad NiO_x , preukázali určitý prísľub zlepšenia stability zariadenia. NiO_x môže byť vhodným kandidátom vďaka svojim charakteristikám polovodiča typu p so širokým zakázaným pásom (3,50 eV), vysokou optickou priepustnosťou, dostatočnou vodivosťou, chemickou stabilitou a energeticky priaznivým vyrovnaním energetickej hladiny s rôznymi fotoaktívnymi absorbérmi. Voľba NiO_x ako HTL v perovskitových solárnych článkoch tiež ukázala 90% stabilný výkon pre viac ako 60 dní skladovania na vzduchu. Xiong a kol. demonštrovali jednokrokovú hydrotermálne spracovanú sieť nanonáterov NiO . Tieto PSC si udržali 75 % svojej účinnosti po 500 hodinách [5].

Tan a spol. zistili, že planárne PSC založené na VO_x ako HTL dosahujú hodnotu účinnosti 14,5 % s lepšou stabilitou ako zariadenia s PEDOT:PSS ako HTL. VO_x zachováva 65,7 % pôvodnej účinnosti po 500 hodinovom starnutí v okolitom prostredí (relatívna vlhkosť 25 %) bez zapuzdrenia. Jui a kol. vyvinuli ľahkú metódu riešenia na prípravu fólie V_2O_5 kombinovanej s P3CT-K, ktorá vytvára dvojvrstvovú štruktúru ako vrstvy prenášajúce diery v perovskitových solárnych článkoch. Zariadenie založené na dvojvrstvovom HTL vykazovalo vyššiu účinnosť o 19,7 %. Pokiaľ ide o stabilitu zariadenia, jedná sa o 86% efektivitu, ktorá bola zachovaná aj po jednom mesiaci [5].

2.6 Elektrónová transportná vrstva (ETL)

Vysoko efektívne perovskitové solárne články vo všeobecnosti vyžadujú dobrý elektrónový kontakt medzi materiálmi prenášajúcimi elektróny (ETL) a materiálmi perovskitu, aby sa znížila potencionálna bariéra pre prenos elektrónov. Vhodný ETL pre perovskitové solárne články by mal spĺňať niektoré požiadavky, ako napríklad dobré vyrovnanie energie medzi perovskitovými materiálmi a elektródou, vysoká mobilita elektrónov, ľahké rozpúšťanie v organickom rozpúšťadle a dobrá stabilita na vzduchu. Použitie organických materiálov ako ETL ponúka niektoré výhody, ako je kompatibilita s flexibilnými substrátmi, nízka teplota spracovania roztoku, zanedbateľné hysterézie a ľahká výroba. Bežné ETL vrstvy v štandardných štruktúrach PSC zahŕňujú oxid titaničitý (TiO_2), oxid cínu (SnO_2) a oxid zinočnatý (ZnO), ako aj niektoré dopované oxidy. ETL vrstvy v invertovanej štruktúre PSC sa obvykle skladajú z fullerénu alebo jedného z jeho derivátov (napr. metylester [6,6]-fenyl-C61-butánovej kyseliny (PCBM) alebo ICBA). Degradácia ETL by mohla mať za následok zlé účinnosť zberu nosiča a poškodenie ohmického kontaktu s elektródou a následnú výkonnosť PSC [5].

2.6.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (TiO_2) sa tradične používa ako vrstva pre transport elektrónov (ETL) v perovskitových solárnych článkoch s perovskitom metylamónium jodid olova (MPbI_3). Kompaktná vrstva TiO_2 môže byť vyrobená buď rozprašovacou pyrolýzou, alebo metódou sol'-gél na sklenených substrátoch. Procesy na báze vákua sa taktiež používajú na vytváranie rovnomerných a vysokokvalitných kompaktných filmov TiO_2 , ale tieto procesy zvyčajne vyžadujú žihanie pri vysokej teplote. Kompaktné vrstvy TiO_2 sa tiež nanášali nízkoteplotnými technikami vrátane depozície atómovej vrstvy a elektrolytického nanášania. Seo a kol. používali mezoporéznú štruktúru založenú na TiO_2 využívajúcu nanočastice TiO_2 s povrchom $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Veľká plocha uľahčuje lepší kontakt s perovskitom, čo umožňuje efektívnu extrakciu. Mezoporézny TiO_2 sa bežne používa ako scaffold a ETL pre vysoko výkonné perovskitové solárne články kvôli svojej primeranej hladine energie a kompetentnému zberu elektrónov. Ďalej boli syntetizované sady nanočastíc TiO_2 ako ETL a boli vyrobené solárne články perovskitu s účinnosťou premeny energie 4,87 %. Ďalej bolo navrhnuté použitie nanorodov TiO_2 v perovskitových solárnych článkoch a bolo zistené, že rovnomerne

usporiadané a krátke vrstvy tyčinkovitých nanomateriálov na báze TiO_2 sú žiaduce ako elektrónové transportné vrstvy (ETL) na realizáciu vysokovýkonných perovskitových solárnych článkov s účinnosťou premeny energie 10 % [5], [23].

2.6.2 Oxid zinočnatý

Oxid zinočnatý (ZnO) je polovodič typu n, ktorý sa používa ako ETL kvôli svojej nízkej kryštalizačnej teplote a oveľa vyššej mobilite elektrónov v porovnaní s oxidom titaničitým (TiO_2). Preto je ZnO jednou z dobre preštudovaných alternatív na náhradu TiO_2 . Na depozíciu ZnO sa použilo množstvo metód spracovania, ako sú soľ-gél, hydrotermálne spracovanie alebo chemický kúpeľ. Počiatočné perovskitové solárne články na báze ZnO preukazovali zlé účinnosti premeny energie 5 % alebo 8,9 %. Tieto nízke účinnosti boli spôsobené oveľa vyššou mierou rekombinácie spôsobenej medzifázovými defektmi ZnO vrstvy. Podobne ako v prípade TiO_2 je dopingová metóda účinná aj pri znižovaní defektov a zlepšovaní vlastností elektrónovej dopravy pre ZnO . Stabilizované zariadenia s účinnosťou premeny energie 16,1 % boli dosiahnuté s použitím filmu ZnO dopovaného dusíkom (N:ZnO). Ďalej bola navrhnutá metóda spracovania bez vysokoteplotného spekania. Bola pripravená ultratenká vrstva ZnO , ako ETL v perovskitovom solárnom článku. Táto vrstva bola pripravená elektrochemickou depozičnou metódou. Táto metóda zlepšila napätie naprázdno a prúdovú hustotu perovskitových solárnych článkov v dôsledku potlačenia rekombinácie náboja, čo malo za následok účinnosť 10 %. Články s využitím ZnO dopovaného hliníkom (Al) ako ETL vykazovali vysokú účinnosť premeny energie 17,6 % a lepšiu stabilitu [5].

2.6.3 Oxid cíničitý

Oxid cíničitý (SnO_2) bol populárny ako ETL, pretože má hlbšie vodivé pásmo ako TiO_2 , čo vedie k lepšiemu prispôbeniu úrovne energie pre perovskity formamidinium jodid olova (FAPbI_3) a metylamónium jodid olova (MAPbI_3). SnO_2 má vynikajúce elektrické vlastnosti, aj keď sa vyrába pri nízkej teplote ($< 200^\circ\text{C}$). Filmy SnO_2 sa môžu vyrábať pomocou nízкотеплотného spracovania s použitím vopred pripravených nanočastíc, technikou soľ-gél pomocou prekursorov cínu alebo pomocou techniky depozície atómovej vrstvy. Song a kol. vytvorili planárny perovskitový solárny článok nahradením SnO_2 za TiO_2 ako vrstvy ETL. Ďalej bol zavedený PCBM ako medzifázová vrstva medzi SnO_2 a perovskitom, vďaka čomu bola znížená hysterézia. SnO_2 uložený pri 200°C vykazoval stabilnejšiu výkonnosť viac ako 16 hodín pri nepretržitom osvetlení. Najpoužívannejšie kontaktné vrstvy perovskitu, ako je TiO_2 alebo ZnO po desiatkach hodín skladovania významne degradujú na 10-30 % pôvodnej hodnoty. Pokiaľ ide o SnO_2 , tak relatívne široký zakázaný pás mu umožňuje absorbovať menej UV svetla s lepšou stabilitou zariadenia. Okrem toho nižšia odolnosť SnO_2 voči hygroskopicite a kyslosti tiež prispieva k trvanlivosti perovskitových solárnych článkov [5].

2.6.4 Fullerén a jeho deriváty

Fullerén má mnoho výhodných vlastností, ako je vysoká mobilita a afinita elektrónov. Vďaka ich dobre zladenej energetickej úrovni s perovskitom sa tieto materiály široko využívajú ako vrstva pre transport elektrónov v perovskitových solárnych článkoch. PC_{60}BM je najpoužívannejší fullerén ako ETL v perovskitových solárnych článkoch. Dokonale symetrická štruktúra C_{60} zaručuje dobré π - π interakcie, takže C_{60} má porovnateľne vyššiu pohyblivosť elektrónov ako mobilita anizotropu C_{70} . Bolo propagované použitie fullerénu PC_{60}BM a jeho derivátov [6,6]-fenyl C_{61} -butylovej kyseliny (PC_{61}BM) alebo bisaduktu indénu C_{60} (ICBA) ako vrstva pre prenos elektrónov v invertovanej štruktúre. Účinnosť týchto článkov dosiahla 3,9 % a bola preukázaná uskutočniteľnosť fullerénových materiálov ako ETL v perovskitových solárnych článkoch. Ďalej boli použité dvojité fullerénové vrstvy, čím sa faktor plnenia (FF) zvýšil na viac ako 80 % a účinnosť premeny energie na 12,2 %. Ďalej boli pripravené planárne PSC bez hysterézie založené na perovskite metylamónia jodidu olova (MAPbI_3) s účinnosťou 19,1 % a dobrou stabilitou zariadenia proti mechanickému ohybu [5].

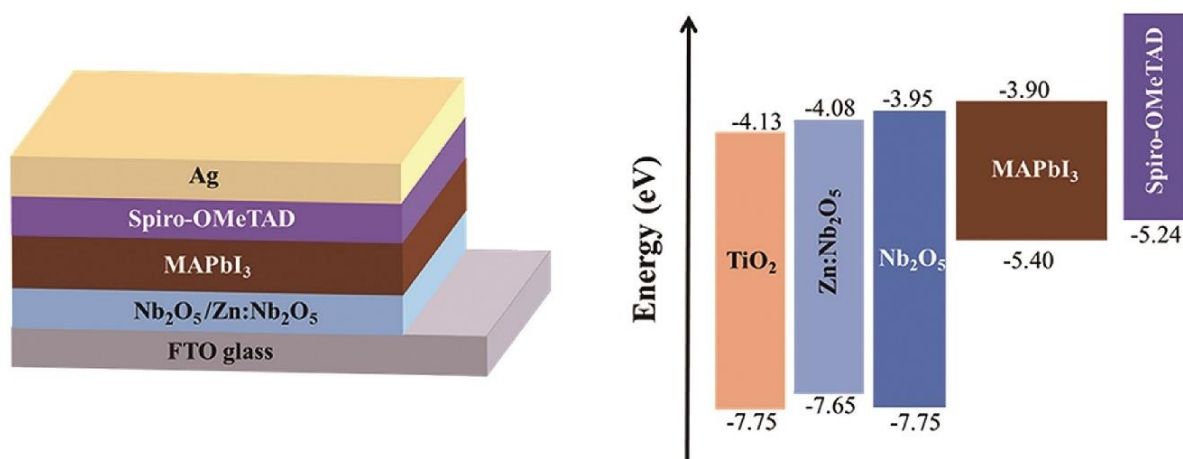
3 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

3.1 Možnosti náhrady TiO_2 v PSC so štandardnou štruktúrou

V súčasnosti sa obrovské úsilie venovalo podpore účinnosti premeny energie a stability organicko-anorganických hybridných perovskitových solárnych článkov (PSC). Účinnosť zariadení prudko stúpala z 3,8 % na viac ako 22 % v priebehu jednej dekády, čo ich robí jedným z najslubnejších fotovoltaických zdrojov pre trvalo udržateľnú energiu. V perovskitových solárnych článkoch hrá elektrónová transportná vrstva (ETL) životne dôležité úlohy pri zbere a transporte fotogenerovaných elektrónov. Ďalej slúži pre blokovanie dier a taktiež slúži ako nevyhnutná súčasť vysokovýkonných PSC [24].

V štandardnej štruktúre perovskitových solárnych článkov s rekordne vysokými účinnosťami premeny energie je najčastejšie používaným materiálom pre ETL oxid titaničitý (TiO_2). Na syntézu TiO_2 je všeobecne potrebné spekanie pri vysokej teplote ($500\text{ }^\circ\text{C}$), čo nie je kompatibilné s pružnými substrátmi a tiež sa zvyšujú náklady na hromadnú výrobu. Okrem toho PSC na báze TiO_2 ako ETL vždy trpia zníženou fotostabilitou pod UV svetlom v dôsledku fotokatalytického účinku TiO_2 na perovskit. Z tohto dôvodu sa skúmajú alternatívne materiály pre ETL v perovskitových solárnych článkoch. Taktiež ide o snahu pripravovať tieto alternatívne materiály pri nízkej teplote, tak aby boli získané vysoké účinnosti a znížili sa náklady na výrobu [24].

Ye Xiaoqin a kol. skúmali oxid nióbu (Nb_2O_5), ktorý sa ukázal ako ideálny materiál na transport elektrónov pre perovskitové solárne články, vďaka svojej vynikajúcej optickej priepustnosti a vysokej mobilite nosiča. V tejto štúdii bola použitá metóda spaľovania s nízkou teplotou ($200\text{ }^\circ\text{C}$) na prípravu filmu Nb_2O_5 použitého ako ETL v perovskitových fotovoltaických zariadeniach. Za optimalizovaných podmienok bola dosiahnutá účinnosť premeny energie 16,40 %. Ďalej bolo zistené, že oxid nióbu (Nb_2O_5) dopovaný zinkom (Zn) môže ešte viac vylepšovať účinnosť fotovoltaických zariadení. Výsledky ukazujú, že účinnosť článkov, kde Nb_2O_5 bol dopovaný Zn, dosahovala 17,70 %. Zlepšenie účinnosti bolo pripísané rýchlejšej extrakcii elektrónov a zníženej rekombinácii nosiča medzi ETL a perovskitom. Navyše zariadenia s Nb_2O_5 dopované Zn vykazujú vynikajúcu stabilitu na vzduchu v porovnaní s tradičnými zariadeniami s mezoporéznym oxidom titaničitým (m- TiO_2) [24].

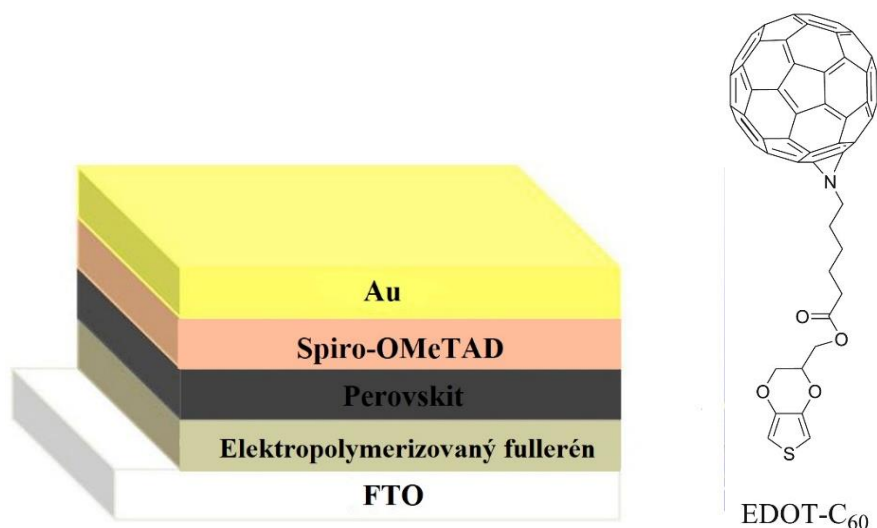


Obrázok 7: Schéma a energetické hladiny pripraveného solárneho článku [24]

Qui Peng a spol. vo svojej štúdii pojednávali o technológii plazmovej depozície atómovej vrstvy (PEALD). Boli použité tenké filmy nitridu gália (GaN), ktoré boli nanosené na sklenený substrát oxidu cínu dopovaného fluórom (FTO) prvýkrát technológiou plazmovej depozície atómovej vrstvy. Optimalizovaná teplota nanášania na vytvorenie kompaktné a jednotnej vrstvy GaN na substráte FTO bola $280\text{ }^\circ\text{C}$ až $300\text{ }^\circ\text{C}$. Táto technika bola prevádzaná v 50- 200 cykloch a GaN vrstvy vykazovali

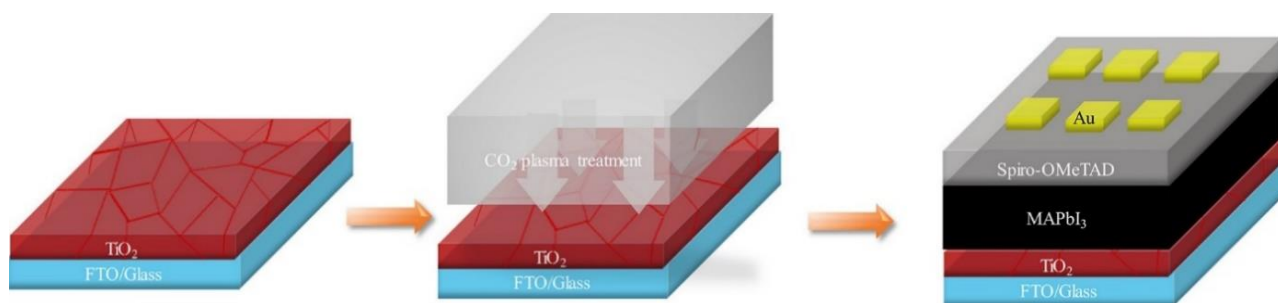
amorfnú štruktúru. Hodnoty zakázaného pásu boli potom v rozmedzí od 3,95 eV do 3,58 eV. Fermiho hladina sa pohybovala smerom nahor spolu so znížením minimálnej hodnoty vodivého pásu, ako aj so zvýšením maximálnej hodnoty valenčného pásu. Šírka štruktúry pásu závisí od hrúbky, a predbežne bola vysvetlená ako uvoľnenie tlakového napätia a zvýšenie koncentrácie nosiča pre hrubšie vrstvy GaN. Je možné regulovať energetickú hladinu vrstvy GaN pomocou regulácie hrúbky vrstvy. Tieto výsledky môžu pomôcť k urýchleniu použitia GaN v solárnych článkoch budúcej generácie [25].

Suárez María B. a kol. skúmali perovskitové solárne články, v ktorých ako elektrónová transportná vrstva bola použitá elektropolymerizovaná vrstva derivátu fullerénu C₆₀. Bola použitá elektrochemická metóda nanášania v jednom kroku, kde cez FTO elektródy bol vytvorený elektropolymérny film. Emisia svetla perovskitových filmov bola vytvorená pomocou ochladeného elektropolyméru, čo potvrdzuje účinný prenos elektrónov z perovskitu do elektrolyzovanej vrstvy C₆₀. Solárne články s použitím polymérnej vrstvy C₆₀ dosahovali oveľa lepší výkon v porovnaní s článkami bez vrstvy elektropolyméru obsahujúcej fullerén. Najlepšie neoptimalizované zariadenie dosahovalo účinnosť 11,0 % s napätím naprázdno 969 mV, prúdovou hustotou 17 mA/cm² a faktorom plnenia 65 %. Tieto výsledky demonštrovali použitie elektrochemickej metódy pri tvorbe vrstiev organického prenosu elektrónov ako náhrady za oxidy kovov v perovskitových solárnych článkoch. Otvára sa tak nový prístup k výrobe účinných fotovoltaických zariadení [26].



Obrázok 8: Schéma pripraveného solárneho článku a chemická štruktúra monoméru EDOT-C₆₀ [26]

Wang Kang a kol. vo svojej štúdii popísali úpravu oxidu titaničitého (TiO₂), ako ETL, pomocou ošetrovania CO₂ plazmou. Výsledky tejto štúdie naznačili, že kompaktná vrstva TiO₂ ošetrená CO₂ plazmou vykazovala lepšiu hydrofilitu povrchu, vyššiu vodivosť a nižšiu hustotu defektného stavu v porovnaní s klasicky pripraveným filmom TiO₂. Ďalej bola zlepšená kvalita stechiometrickej štruktúry TiO₂ a koncentrácia defektných miest indukovaná nedostatkom kyslíka. Taktiež TiO₂ filmy ošetrené plazmou počas 90 s vykazovali zlepšenú prúdovú hustotu a faktor plnenia. Výsledkom práce bolo, že perovskitové solárne články s ETL na báze TiO₂ ošetreného CO₂ plazmou poskytujú účinnosť premeny energie 15,39 %, čím prevyšujú účinnosť článkov s TiO₂ pripravených tepelnou úpravou (13,54 %). Tieto výsledky tiež naznačujú, že metóda plazmového ošetrovania ETL je účinným prístupom pre vysoko výkonné planárne perovskitové solárne články [27].



Obrázok 9: Schematický diagram postupu ošetrovania vrstvy TiO_2 plazmou [27]

Wang Yumeng a spol. pojednávajú o zvýšení výkonu solárnych článkov, v ktorých rozhranie TiO_2 /perovskit bolo ošetrované kyslíkovou plazmou. Bol navrhnutý nízko teplotný spôsob ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$): kompaktné ultratenké vrstvy TiO_2 boli vyrábané depozíciou atómovej vrstvy (ALD) a následne bola vrstva ošetrovaná kyslíkovou plazmou. Takto pripravené zariadenia dosahovali účinnosť 14,9 %, čo prevyšuje účinnosť článku (13,3 %) pripraveného metódou sol'-gél spekaním TiO_2 vrstvy pri $500\text{ }^\circ\text{C}$. Táto štúdia tiež preukázala, že vhodné plazmatické ošetrovanie povrchu TiO_2 môže zlepšiť medzifázový kontakt TiO_2 /perovskit, uľahčiť extrakciu náboja a potlačiť rekombináciu náboja. Výsledky štúdie navrhli jednoduchý a efektívny spôsob úpravy povrchu oxidu titaničitého (TiO_2) pre lepšiu výkonnosť zariadenia. Najdôležitejším výsledkom tejto štúdie bolo, že celý tento proces môže prebiehať pri nízkej teplote [28].

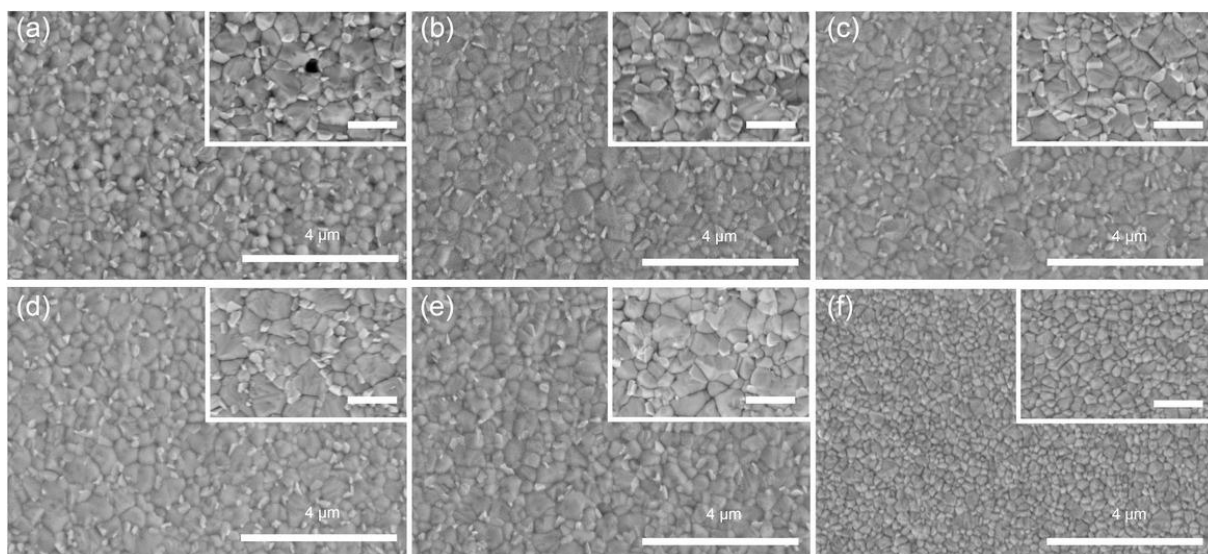
Ke Shanming a kol. študovali elektrónové transportné vrstvy (ETL) v perovskitových solárnych článkoch, nakoľko sú kľúčom k účinnosti fotoelektrickej konverzie. V tomto článku boli použité amorfné tenké vrstvy InGaZnO_4 ako ETL pre efektívne perovskitové solárne články nanášaním pomocou pulzného lasera. Zariadenia fotovoltaiických článkov používajúce amorfný film InGaZnO_4 , ako ETL, dosiahli účinnosti premeny energie 15,1 %. Vynikajúci výkon sa pripisuje skvelým vlastnostiam tenkých vrstiev amorfného InGaZnO_4 , vrátane vysokej pohyblivosti elektrónov a vysokej priehľadnosti. Taktiež sa elektronické vlastnosti filmov dajú regulovať zmenou parciálneho tlaku kyslíka v depozičnej komore. Výsledky tejto štúdie by mali byť nápomocné pri príprave veľkoplošných PSC a iných optoelektronických zariadení pri nízkej teplote metódou fyzikálneho nanášania pár [29].

Wang Fengyou a spol. vo svojej práci navrhli transportnú vrstvu amorfného oxidu volfrámu/ oxidu cínu, ktorá účinne blokuje diery a podporuje extrakciu náboja a zabraňuje procesu rekombinácie dier elektrónov na hetero-rozhraní. Okrem toho je vďaka vyššej mobilite amorfných oxidov volfrámu a vytvoreniu kaskádovej úrovne energie medzi amorfnými oxidmi volfrámu a oxidu cínu dosiahnutý lepší transport elektrónov v porovnaní s tradičnou elektrónovou transportnou vrstvou. PSC založené na hybridnej elektrónovej transportnej vrstve oxidu volfrámu/ oxidu cínu ukazujú lepšiu účinnosť premeny energie o 20,52 %. Táto štúdia sa zaoberá návrhovými stratégiami ETL na zvýšenie účinnosti perovskitových solárnych článkov. Okrem toho je celý proces prípravy ETL ukončený pri teplotách pod $150\text{ }^\circ\text{C}$, čo sľubuje veľký potenciál pre praktické použitie v monolitických tandemových zariadeniach a poskytuje cestu pre flexibilný progres solárnych článkov [30].

3.2 Perovskitové solárne články s najvyššou účinnosťou

Gao Xiao-Xin a kol. vo svojej práci demonštrovali použitie chloridu cézneho (CsCl) a bromidu olovnatého (PbBr_2) v perovskite s dvojíťm katiónom (Cs , FA), ktorý môže významne stabilizovať čiernu fázu (α -fázu) FAPbI_3 a zvýšiť stabilitu a výkonnosť perovskitových solárnych článkov bez metylamónia (MA). Výsledkom tejto práce bolo, že PSC bez MA s optimálnym stavom vykazovali najlepšiu účinnosť premeny konverzie 20,50 %. Okrem tepelnej a dlhodobej stability zariadenia sa zlepšil aj výkon. Výsledky naznačujú, že chlorid cézny (CsCl) a bromid olovnatý (PbBr_2) môžu účinne obmedziť nežiaduci fázový prechod, a tak významne zvýšiť stabilitu zariadení s dvojíťm katiónom (Cs , FA).

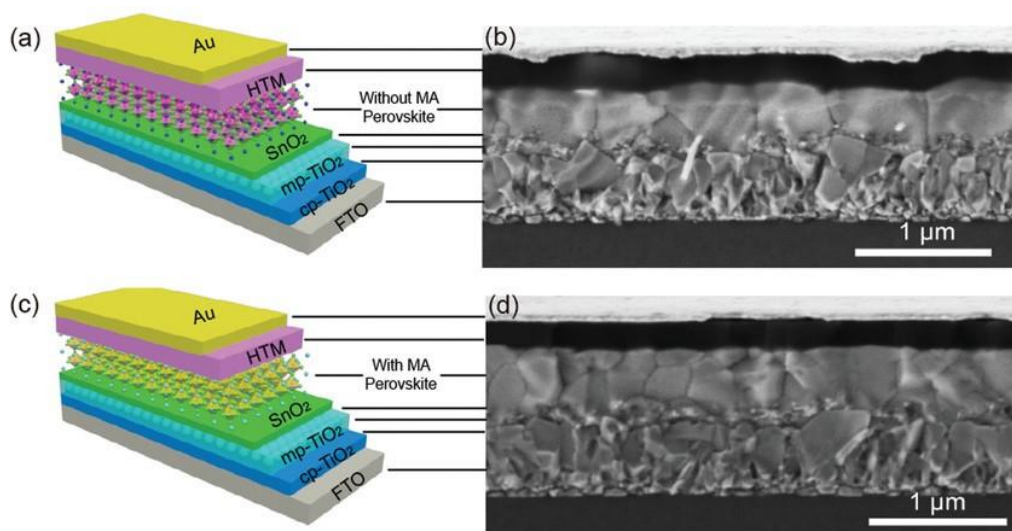
Morfológia perovskitových filmov bola skúmaná pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a veľkosti zŕn boli analyzované pomocou nanometra, ako je možno vidieť na obrázku (viď Obrázok 10).



Obrázok 10: a) – e) SEM obrázky filmov s dvojíťm katiónom pripravené s rôznymi množstvami bromidu olovnatého. f) SEM obrázok referenčného filmu s kompozíciou trojitého katiónu [31]

Obrázok 10 a) zobrazuje typický SEM pohľad zhora na film bez bromidu olovnatého (PbBr_2). Povrchová morfológia perovskitovej vrstvy bez PbBr_2 bola zložená z kryštálov s priemernou veľkosťou 620 nm s veľkým množstvom malých kryštálov, ktoré boli rovnomerne rozložené medzi hranice zŕn. Zavedením PbBr_2 (prídavok 0,05; 0,1; 0,15; 0,2) do prekursora perovskitu (Obrázok 10 b) – e)) možno veľkosť zrna perovskitu zväčšiť na mikrometrovú stupnicu, zatiaľ čo diery sa výrazne zmenšia. Po pridaní zvyšujúceho sa množstva bromidu olovnatého k prekursoru perovskitu, zrná vyrástli a diery zmizli, čo naznačuje, že PbBr_2 v kombinácii s CsCl zjavne zlepšovali kvalitu perovskitových filmov.

Obrázok 11 a- d zobrazuje štruktúry zariadení a obrázky prierezov zo skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) pre kompozície dvojíťm katiónov (bez MA) a kompozície trojitých katiónov. Pre všetky zariadenia PSC bola vrstva absorbéra perovskitu pripravená pomocou jednokrokovej metódy rotačného nanášania [31].

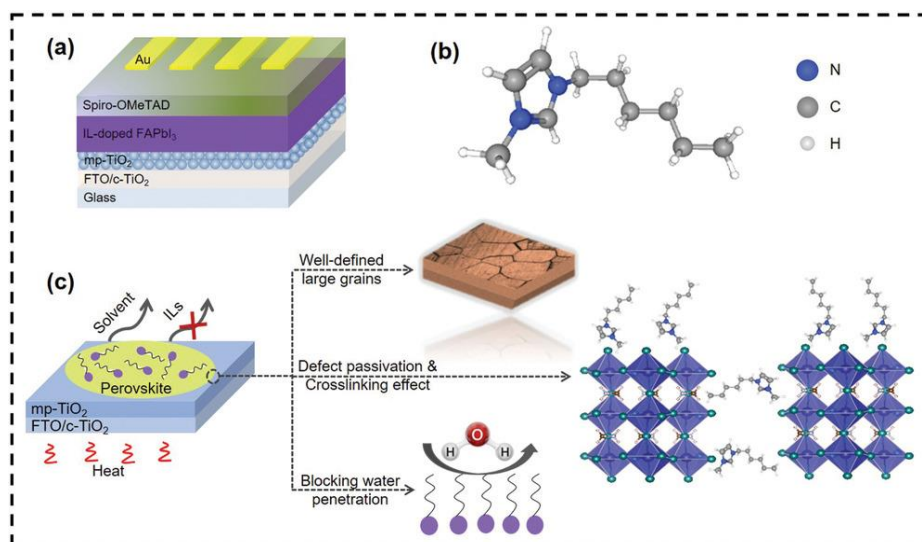


Obrázok 11: Štruktúra PSC a obrázky priereзов zo SEM [31]

Následne bola prevedená analýza povrchu pomocou konfokálneho laserového skenovacieho fluorescenčného mikroskopu. Výsledkom analýzy bolo, že zariadenia bez MA založené na FA dosiahli lepšiu dlhodobú stabilitu. Taktiež zariadenia bez MA vykazovali podstatne lepší výkon. Boli premerané parametre fotovoltickej premeny. Priemerná prúdová hustota zariadení bez metylamónia bola $23,15 \text{ mA/cm}^2$. Napätie naprázdno dosiahlo hodnotu $1,12 \text{ V}$, v prípade zariadenia s metylamóniom $1,09 \text{ V}$. Priemerná účinnosť u zariadení s dvojíťmi katiónmi bez MA bola $20,50 \%$ a faktor plnenia $77,27 \%$. Zariadenia s trojitými katiónmi (s MA) dosiahli účinnosť $19,0 \%$ a faktor plnenia $74,67 \%$. Štatistická analýza potvrdila, že väčšina zariadení bez MA s CsCl a PbBr_2 preukázala vyššiu účinnosť ako perovskitové solárne články s MA. Výsledky tejto práce teda naznačili, že chlorid cézny a bromid olovnatý môžu účinne nahradiť metylamónium, pretože významne znižujú degradáciu výkonu zariadení s dvojíťm katiónom (Cs, FA) v porovnaní s PSC s trojitým katiónom (Cs, FA, MA) [31].

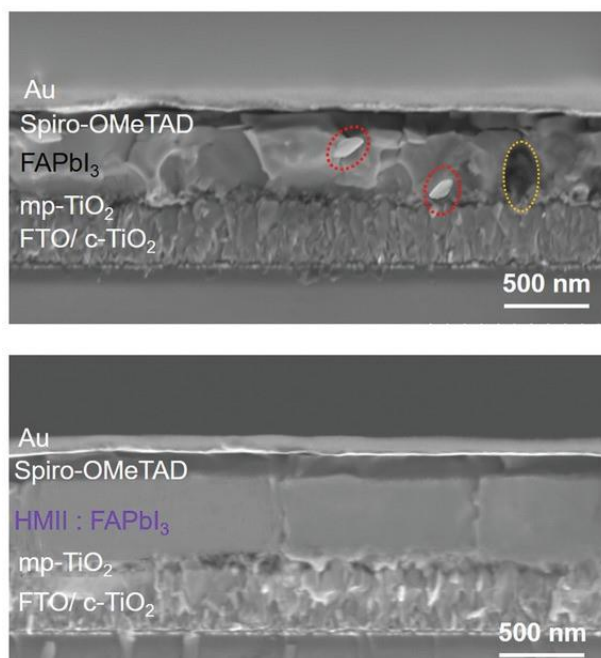
Akin Seckin a spol. navrhli stabilizáciu FAPbI_3 perovskitu využitím synergetickej interakcie halogénových perovskitov s iónovou kvapalinou (IL). K prekursoru FAPbI_3 v rade koncentrácií ($0,1$; $0,3$; $0,5$; $1,0$ a $2,0 \%$ mol) bol prvýkrát priamo pridaný dlhý alkylový reťazec 1-hexyl-3-metylimidazolium jodid (HMII). Týmto chceli dosiahnuť úplné vylúčenie nežiaducich δ - FAPbI_3 . Bolo získaných niekoľko perovskitových zŕn α - FAPbI_3 s veľkosťou mikrónov. Na základe pozoruhodnej fázovej stability α - FAPbI_3 vykazovali zariadenia využívajúce IL zlepšenú stabilitu a zachovávali si viac ako 80% svojej pôvodnej účinnosti po 250 hodinách pri okolitých podmienkach s relatívnou vlhkosťou $60 \pm 10 \%$. Výrazne vylepšené optoelektrické vlastnosti navyše vedú k lepšej schopnosti zhromažďovania nábojov a významnej účinnosti až $20,6 \%$ pre zariadenia zabudované do HMII.

Perovskitové filmy na báze FAPbI_3 v koncentrácii $1,35 \text{ M}$ boli pripravené rozpustením ekvimolárneho množstva prekursorov FAI a PbI_2 v rozpúšťadle DMSO/ DMF ($1:4$). Solárne články boli vyrobené pomocou nasledujúcej štruktúry (Obrázok 12 a): sklo/ FTO/ c-TiO₂/ mp-TiO₂/ perovskit/ spiro-OMeTAD/ Au. K roztoku prekursoru perovskitu sa pridal precursor HMII s rôznymi molárnymi pomermi v rozmedzí od $0,1$ do $2,0$ molárných %, aby sa vyhodnotili účinky HMII na optoelektronické vlastnosti FAPbI_3 perovskitu (Obrázok 12 b, c).



Obrázok 12: a) Schematické znázornenie zariadenia použitého v tejto štúdii. b) Molekulárna štruktúra 1-hexyl-3-metylimidazólia. c) Schematické znázornenie ukazujúce účinky HMII IL na aktívnu vrstvu FAPbI₃ [32]

Na výrobu PSC bola v tejto práci použitá štruktúra pozostávajúca z FTO/ c-TiO₂/ mp-TiO₂/ FAPbI₃/ spiro-OMeTAD/ Au. Obrázok 13 znázorňuje prierezové mikrofotografie SEM bunkovej štruktúry. Na základe výsledkov bolo pridanie 0,5 mol % HMII pridelené ako optimálna hodnota pre konštrukciu zariadení FAPbI₃ dopovaných HMII. Pridanie vyšších koncentrácií významne znížilo výkon solárnych článkov na hodnotu nižšiu ako 7 %. Tento výsledok bol vyhodnotený pomocou mikrofotografií SEM, ktoré ukazujú tvorbu veľmi veľkých zŕn (10 až 30 μ m) stojacich od seba, ktoré by mohli brániť transportu náboja v dôsledku zvýšenia vnútorného odporu zariadení s nadmerným IL.



Obrázok 13: Prierezové mikrofotografie SEM celých zariadení bez HMII a s HMII IL (červené a žlté kruhy ukazujú nezreagovaný PbI₂, respektíve hlboké trhliny pozdĺž zŕn) [32]

Ďalej boli zmerané parametre fotovoltaikej premeny na dvadsiatich perovskitových solárnych článkoch. Získané fotovoltaičné parametre vykazujúce prípustnú spoľahlivosť sú zhrnuté v tabuľke (viď Tabuľka 1).

Tabuľka 1: Najlepšie priemerné parametre fotovoltaikej premeny zariadení [32]

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Kontrolný	0,99	23,28	74	17,10
HMI	1,07	24,85	78	20,60

Vynikajúci PSC založený na HMI modifikovanom perovskite dosiahol účinnosť 20,6 %, zatiaľ čo ovládacie zariadenie malo za rovnakých podmienok merania účinnosť iba 17,1 %. V prítomnosti HMI sa zlepšili všetky fotovoltaičné parametre, a toto vylepšenie možno pripísať optoelektrickým vlastnostiam materiálu FAPbI₃ v prítomnosti HMI [32].

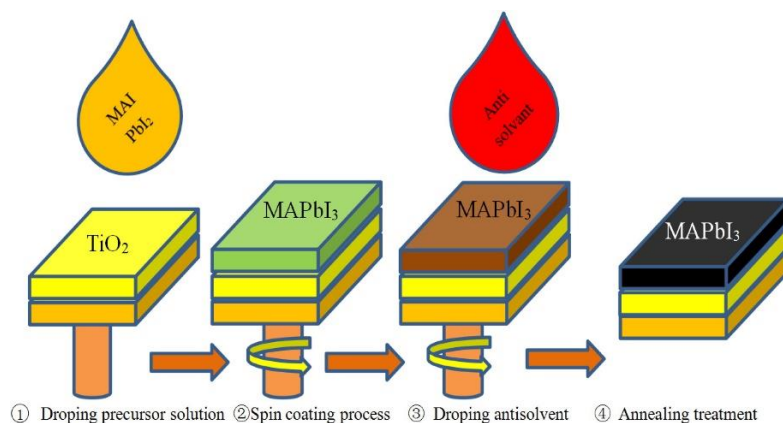
Dr. Liu Yuhang a kol. skúmali optoelektronické vlastnosti halogénového perovskitu kovu APbI₃, kde ako kation A použili formamidinium (FA⁺). Vďaka vynikajúcej chemickej a tepelnej stabilite kationov FA⁺ je α -FAPbI₃ vhodnejší pre použitie v solárnych článkoch ako metylamónium jodid (MAPbI₃). Jeho spontánna premena na žltú fázu (δ -FAPbI₃) za okolitých podmienok predstavuje pre praktické aplikácie veľkú výzvu. V tejto štúdii autori skúmali stabilizáciu požadovanej perovskitovej fázy α -FAPbI₃. Stabilizácia fázy α -FAPbI₃ bola dosiahnutá zavedením procesu postupného žihania a jej pokrytím novou dvojrozmernou vrstvou IBA₂FAPb₂I₇ (n=2) obsahujúcou izobutylamónium (IBA) ako ochrannú vrstvu. Vďaka požadovaným štrukturálnym a spektrálnym vlastnostiam bolo dosiahnuté vysoké fotovoltaičné napätie 1 113 mV (viď Tabuľka 2), čo viedlo k účinnosti takmer 23 %, čo je jeden z rekordov pre PSC založené na FAPbI₃. Taktiež bola dosiahnutá vynikajúca prevádzková stabilita. PSC si udržali 95 % svojej počiatkovej účinnosti v bode maximálneho výkonu pri plnom slnečnom osvetlení počas 700 hodín. Vynikajúca robustnosť FAPbI₃ chránená 2D prekrytím bola ďalej potvrdená dlhodobým testovaním pri silnom namáhaní teplom a svetlom súčasne. Tieto zariadenia vykazovali iba malú degradáciu pri slnečnom osvetlení po dobu 500 hodín pri teplote 80 °C, zatiaľ čo nechránené filmy FAPbI₃ rýchlo stratili viac ako 60 % pôvodného výkonu [33].

Tabuľka 2: Parametre fotovoltaikej premeny PSC založené na postupnom žihaní FAPbI₃ a FAPbI₃/IBA [33]

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
FAPbI ₃	1053	25,87	77,20	20,04
FAPbI ₃ /IBA	1113	25,83	80,50	22,70

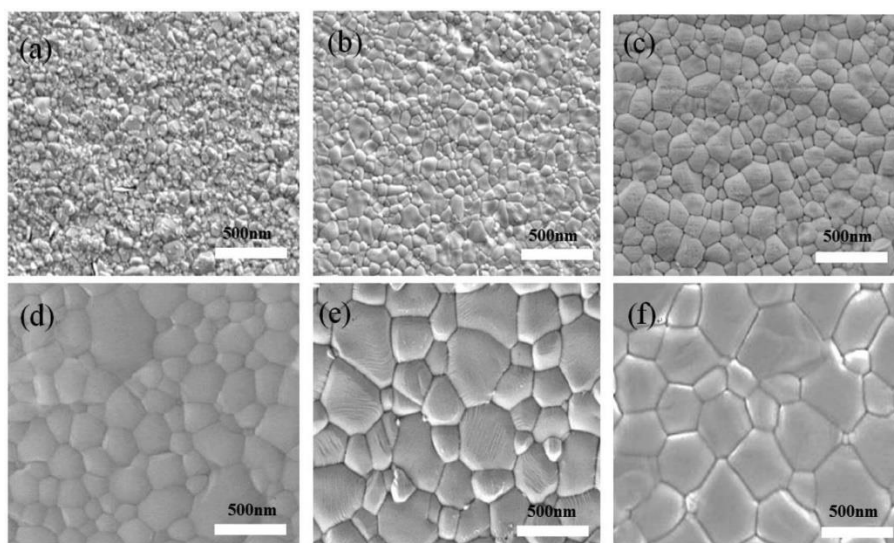
Gao Bowen a spol. navrhli aplikáciu ekologicky nezávadného rozpúšťadla na reguláciu procesu kryštalizácie perovskitu s cieľom dosiahnuť vysoko kvalitné perovskitové filmy. Autori študovali účinky zelených organických rozpúšťadiel (ako je etyléter, 2-metyl-1-propanol, propylacetát a izooktán) na morfológiu a výkon perovskitových solárnych článkov.

Perovskitové solárne články boli pripravené v nasledujúcej štruktúre: sklo/ FTO/ TiO₂/ MAPbI₃/ spiro-OMeTAD/ Ag. Ako kontrolná skupina bol vybraný perovskitový film pripravený chlórbenzénom, pretože chlórbenzén sa využíva v antirozpúšťadlovej metóde a perovskitové filmy sú dobrej kvality. Najskôr bol prekursorový roztok perovskitu nakvapkaný na sklenený substrát s FTO (fluór dopovaný oxidom cínu), ktorý bol potiahnutý hustou vrstvou oxidu titaničitého (TiO₂). V okamihu transformácie perovskitu z jasne žltej na tmavo žltú farbu bol do perovskitového filmu rovnomerne pridaný chlórbenzén. Použitie antirozpúšťadla môže spôsobiť, že roztok bude presýtený a ovplyvní tvorbu jadier rozpustenej látky a rýchlosť rastu kryštálov, čo ovplyvní kinetiku kryštalizácie perovskitových materiálov a konečnú morfológiu filmu. Celý proces prípravy perovskitového filmu je znázornený na obrázku (viď Obrázok 14) [34].



Obrázok 14: Spracovanie perovskitového filmu MAPbI_3 pomocou antirozpúšťadla [34]

Autori ďalej študovali účinky zelených organických rozpúšťadiel, ako sú etyléter, 2-metyl-1-propanol, propylacetát a izooktán, na morfológickú kontrolu a výkonnosť perovskitových solárnych článkov. V experimente merali SEM perovskitových filmov za rôznych podmienok proti rozpúšťadlám. Na obrázku (viď Obrázok 15) vidíme, že pridanie antirozpúšťadla môže podporovať rýchlu kryštalizáciu perovskitu v rôznom stupni, aby sa vytvorili mikrokryštalické polykryštalické filmy. Obrázok 15 a) ukazuje, že veľkosť zrna filmu bez akejkoľvek úpravy je asi 100 nm- 120 nm, rovnomernosť je pomerne zlá a drsnosť povrchu dosahuje 30 nm. Obrázok 15 b) zobrazuje film upravený chlórbenzénom. Z obrázka je možné vidieť, že sa zlepšuje uniformita a drsnosť povrchu. To ukazuje, že pridanie antirozpúšťadla môže účinne zlepšiť rýchlosť kryštalizácie a kvalitu zrna filmu. Obrázok 15 c) a d) zobrazujú povrch perovskitového filmu po pridaní éteru a 2-metyl-1-propanolu a Obrázok 15 e) a f) ukazujú perovskitové filmy upravené propylacetátom a izooktánom [34].



Obrázok 15: SEM perovskitového filmu s rôznymi antirozpúšťadlami: a) žiadne antirozpúšťadlo, b) chlórbenzén, c) etyléter, d) 2-metyl-1-propanol, e) propylacetát, f) izooktán [34]

Záverom autori premerali parametre fotovoltickej premeny, z ktorej bolo zistené, že účinnosť perovskitových solárnych článkov bez akejkoľvek úpravy zeleným antirozpúšťadlom je iba 15,39 %. Po spracovaní chlórbenzénom sa účinnosť zariadenia zlepšila na 16,56 %. Hlavným dôvodom je optimalizácia mikromorfológie perovskitového filmu, väčšia zrnitosť, čo následne vedie k zvýšeniu prúdovej hustoty. Ďalšie analýzy ukázali, že po pridaní rôznych antirozpúšťadiel, je vplyv na účinnosť zariadenia ešte zrejmejší. Po pridaní etyléteru alebo 2-metyl-1-propanolu sa účinnosť zvýšila na 20,72 %. V porovnaní s neošetrenými perovskitovými solárnymi článkami sa účinnosť premeny

energie zvýšila o takmer 35 %. Navyše, keď autori do procesu kryštalizácie perovskitového filmu pridali propylacetát a izooktán, bol účinok ešte zrejmejší. Optimálna účinnosť týchto zariadení sa zvýšila na 22,78 %. Všetky parametre fotovoltickej premeny pre jednotlivé antirozpúšťadlá sú zhrnuté v tabuľke (viď Tabuľka 3) [34].

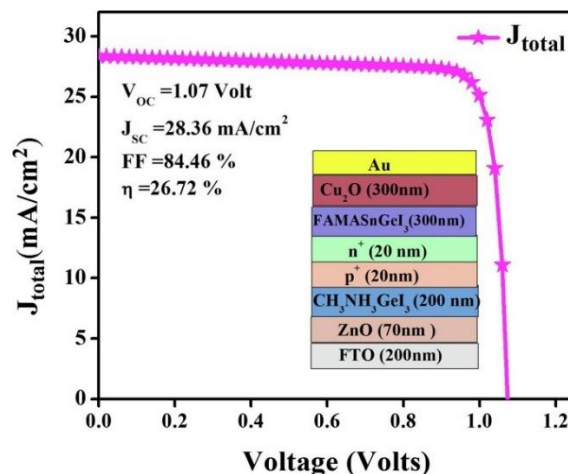
Tabuľka 3: Parametre fotovoltickej premeny perovskitových článkov pripravených pridaním rôznych antirozpúšťadiel [34]

Antirozpúšťadlo	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
Izooktán	1,07	28,22	76	22,78
Propylacetát	1,07	27,90	75	22,38
2-metyl-1-propanol	1,06	27,18	72	20,72
Etyl éter	1,06	25,12	68	18,16
Chlórbenzén	1,06	23,68	66	16,56
Bez rozpúšťadla	1,05	22,55	65	15,39

Výsledky tejto práce ukazujú, že propylacetát a izooktán môžu podporovať nukleáciu častíc PbI₂ a poskytovať heterogénne miesto nukleácie perovskitových kryštálov. Filmy ošetrené propylacetátom a izooktánom majú väčšie zrná a nižšiu drsnosť povrchu ako filmy spracované chlórbenzénom. Taktiež perovskitové filmy ošetrené izooktánom dosahovali najvyššiu účinnosť 22,78 %, čo je vylepšenie o 37,56 % v porovnaní s neošetrenými perovskitovými solárnymi článkami [34].

Geffroy Camille a spol. pripravili perovskitové solárne články so štandardnou štruktúrou a pre tieto články vyvinuli účinnú bezkovovú formuláciu materiálu pre transport dier (HTL) na báze iónového kvapalného polyméru, aby sa vyriešili problémy s reprodukovateľnosťou súvisiace s používaním komplexných zmesí dopantov na báze lítnej soli. Vodivosť HTM sa tak pri použití poly(1-butyl-3-vynylimidazolium bis-(trifluórmetylsulfonyl) imidu) (PVBI-TFSI) významne zvýšila o 4 rády, a to až na $1,9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Perovskitové solárne články so spiro-OMeTAD dopovaným PVBI-TFSI preukázali účinnosť premeny energie až 20,30 % v porovnaní s 18,40 % u zariadení obsahujúcich spiro-OMeTAD dopovaný LiTFSI. Taktiež mali tieto články výrazne zníženú hysteréziu a vysokú reprodukovateľnosť. Táto štúdia demonštruje veľký potenciál N-heterocyklických poly-(iónových kvapalín) ako dopantov HTL pre zlepšenie výkonu PSC [35].

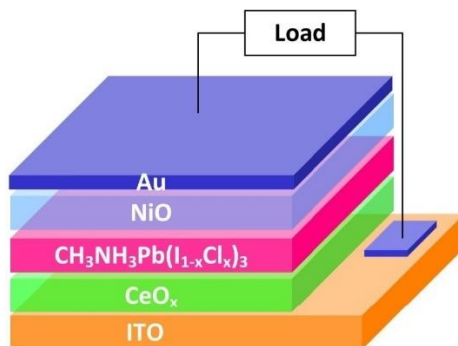
Singh Neelima a kol. pripravili bezolovnatý tandemový solárny článok kombináciou metylamónia jodidu germánia (CH₃NH₃GeI₃) ako širokopásmovej (1,9 eV) perovskitovej vrstvy a FAMASnGeI₃ ako nízkopásmovej (1,4 eV) perovskitovej vrstvy. Takto pripravené články dosahovali účinnosť premeny energie 26,72 %. Táto práca študuje vplyv rozdielnej transportnej vrstvy elektrónov, hrúbku absorbéra perovskitu a hustoty jeho defektov na fotovoltický výkon. Ďalej sa študoval vplyv výstupnej práce prednej elektródy na fotovoltický výkon zariadenia. Bolo pozorované, že napätie naprázdno zariadenia je významne ovplyvnené zabudovaným napätím cez vrstvu perovskitu. Okrem toho sa skúmal vplyv hustoty defektov absorbčnej vrstvy a zistilo sa, že pre lepší výkon zariadenia musí byť hustota defektov čo najmenšia. Ďalej sa zistilo, že výstupná práca predného kontaktu hrá významnú úlohu a pre navrhované zariadenie by jeho hodnota nemala byť vyššia ako 4,4 eV. Navrhovaný perovskitový tandemový solárny článok vykazoval pozoruhodné fotovoltické parametre. Napätie naprázdno vykazovalo hodnotu 1,07 V, prúdová hustota bola 28,36 mA/cm², faktor plnenia bol 84,39 % a účinnosť dosahovala hodnotu 26,72 % [36].



Obrázok 16: Štruktúra a J-V krivka optimalizovaného tandemového perovskitového solárneho článku [36]

Wang Pengyang a spol. vyvinuli jednoduchý nízko teplotný dvojvrstvový $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ako ETL používaný na výrobu nového zariadenia PSC. Výsledkom prítomnosti In_2O_3 sú rovnomerné, kompaktné a perovskitové filmy s nízkou hustotou zachytávania. Okrem toho je vodivé pásmo In_2O_3 plytšie ako pásmo In_2O_3 dopované Sn (ITO), čo zvyšuje prenos náboja z perovskitu na ETL, čím sa minimalizujú straty napätia naprázdno (V_{OC}) na rozhraní perovskitu a ETL. Získal sa plošný PSC s účinnosťou premeny energie 23,24 % (certifikovaná účinnosť 22,54 %). Bolo dosiahnuté aj vysoké napätie naprázdno 1,17 V s potenciálnou stratou iba 0,36 V. Naproti tomu zariadenia založené na jednotlivých vrstvách SnO_2 dosahujú účinnosť 21,42 % s V_{OC} 1,13 V. Okrem toho si nové zariadenie zachováva 97,5 % svojej počiatočnej účinnosti po 80 dňoch v N_2 bez zapuzdrenia a 91 % pôvodnej účinnosti si zachováva po 180 hodinách nepretržitého osvetlenia slnkom [37].

Ahmed Shamim a kol. vo svojej štúdii navrhli a preskúmali novú planárnu heteroštruktúru ($\text{ITO}/\text{CeO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{NiO}/\text{Au}$) na báze perovskitového solárneho článku. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ bol zavedený ako absorpčná vrstva kvôli svojej vynikajúcej tepelnej stabilite a vysokej difúznej dĺžke nosiča. Anorganické CeO_x a NiO boli zavedené ako transportná vrstva elektrónov (ETL) a transportná vrstva dier (HTL), pretože už bola dokázaná ich úloha pri zvyšovaní účinnosti a stability solárnych článkov na báze perovskitu. V tejto práci sa skúmali vplyvy rôznych fyzikálnych parametrov absorpčnej vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, NiO ako HTL a CeO_x ako ETL na výkon zariadenia. Skúmané výsledky naznačujú, že hrúbka a koncentrácia nosiča $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ má obrovský vplyv na výkon solárnych článkov. Pozoroval sa tiež značný vplyv koncentrácie nosiča CeO_x a NiO na výkon zariadenia. Optimalizovaný solárny článok vykazoval účinnosť premeny energie 26,05 % pri napätí naprázdno (V_{OC}) 1,08 V a prúdovej hustote 29,41 mA/cm^2 [38].



Obrázok 17: Schéma pripraveného solárneho článku [38]

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Štruktúra solárneho článku

Na obrázku je znázornená schéma pripravovaného solárneho článku. Základom článku je substrát sklo s transparentnou elektródou ITO. Ďalej nasleduje vrstva pre transport elektrónov (kompaktný c-TiO₂ a mezoporézny m-TiO₂), aktívna vrstva perovskitu, vrstva pre transport dier (Spiro-OMeTAD) a nakoniec je článok zakončený zlatou (Au) elektródou.



Obrázok 18: Štruktúra pripraveného solárneho článku

4.2 Použité materiály

4.2.1 Substrát ITO

Indium tin oxide (ITO) je zmesou oxidu indiu (In₂O₃) a oxidu cínu (SnO₂). Ide o polovodič, má vysokú elektrickú vodivosť. Je takmer nerozpustný vo vode. ITO je jedným z najdôležitejších transportných elektricky vodivých materiálov. V optoelektrickom priemysle sa používa hlavne na poťahovanie polovodičových káblov snímačov a na výrobu rôznych elektrooptických komponentov a zariadení, ako sú obrazovky s tekutými kryštálmi, organické LED diódy a dotykové obrazovky. Taktiež sa používa ako substrát pri výrobe organických i perovskitových solárnych článkov. Vďaka svojej transparentnosti a elektrickej vodivosti sa ITO tiež používa na poťahovanie nevodivých materiálov, ako sú plasty, aby sa zabránilo elektrostatickému nabíjaniu [39].

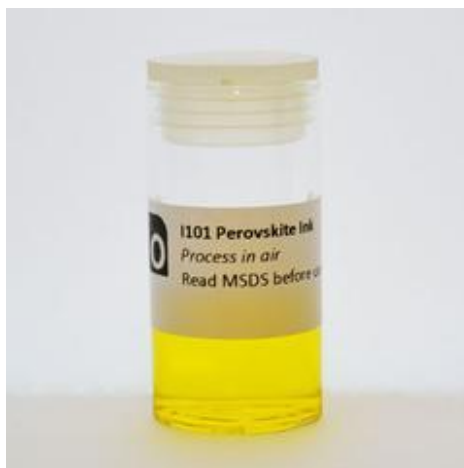
4.2.2 Oxid titaničitý

Je dôležitý polovodičový materiál typu n, ktorý vykazuje vlastnosti, ako je zmáčateľnosť povrchu, vysoká fotokatalytická aktivita, bistabilné stavy elektrického odporu a vysoká pohyblivosť elektrónov. Oxid titaničitý sa môže použiť ako materiál pre fotokatalyzátory, pretože je schopný absorbovať slnečnú energiu, a preto nachádza uplatnenie vo fotovoltaike pri výrobe perovskitových solárnych článkov. Taktiež má uplatnenie pri environmentálnom fotokatalytickom čistení vody. Nanomateriály oxidu titaničitého, u ktorých sa zistilo, že sú biokompatibilné a šetrné k životnému prostrediu, môžu nájsť uplatnenie v optických biosenzoroch [40], [41].

4.2.3 Prekurzor perovskitu INK I101 (Ossila)

Prekurzor perovskitu I101 bol špeciálne pripravený v laboratóriách Ossila tak, aby bol vhodný na depozíciu pomocou rotačného nanášania. Prekurzor perovskitu je usposobený na prácu

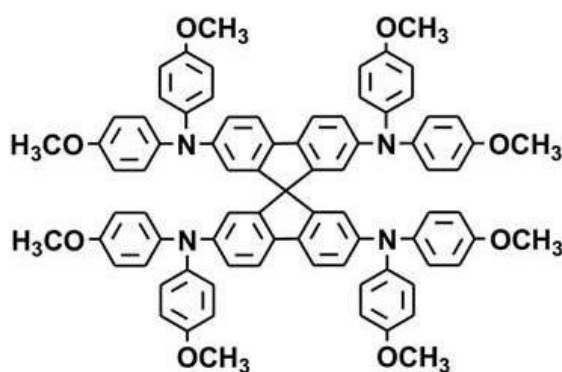
pri laboratórnej teplote ako aj v prostredí s nízkou vlhkosťou. Po použití zmesi metylamónia jodidu (MAI) a chloridu olovnatého (PbCl_2) rozpusteného v dimetylformamide sa zahrievaním prekursor perovskitu premení na halogén metylamónia. Konečným produktom je perovskit metylamónium jodid olova so stopovými množstvami chlóru ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$). Hlavným použitím perovskitu je výroba fotovoltackých článkov v štandardnej i invertovanej štruktúre. Tieto články môžu dosahovať hodnoty účinnosti premeny energie viac ako 13 % [42].



Obrázok 19: Prekursor perovskitu INK I101[42]

4.2.4 Spiro-OMeTAD

Materiál na báze triarylamínu. Najčastejšie sa používa ako HTL vrstva v štandardnej štruktúre kvôli vhodnej úrovni energie, vysokej rozpustnosti, amorfného charakteru a vysokej teplote skleného prechodu. Výskumníci sa vo veľkej miere zamerali na spiro-OMeTAD ako vrstvu HTL z dôvodu svojej významnosti a širokej histórii používania. Ide o vysoko mobilný materiál používaný v organických LED zariadeniach. Je to doteraz najlepší materiál na prepravu dier v tuhom skupenstve, ktorý sa doteraz používal ako náhrada tekutého elektrolytu pre solárne články DSSC. Taktiež sa používa v perovskitových solárnych článkoch so štandardnou štruktúrou [43].



Obrázok 20: Štruktúra spiro-OMeTAD [43]

4.3 Použité prístroje

4.3.1 Prístroj na rotačné nanášanie

Spin-coater WS-650MZ-8NPPB je zariadenie určené na odstredivé a rovnomerné nanášanie tenkých vrstiev z roztokov polymérov v organických rozpúšťadlách a iných disperziách. Prístroj série 650

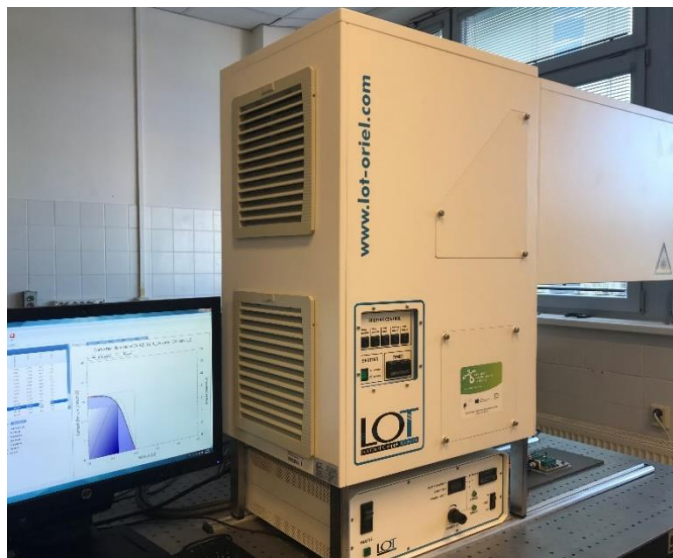
využíva robustný mikroprocesor a s využitím svojho sprievodného počítačového softvéru dosahuje dokonalú flexibilitu pri definovaní a používaní procesu. Kryt zariadenia je zvyčajne vyrobený z pevnej zmesi kopolyméru. Na rozdiel od čistého prírodného polypropylénu je tento materiál schopný odolávať rozpúšťadlám a silným kyselinám a zásadám. Maximálna rýchlosť otáčania dosahuje 12 000 otáčok za minútu (RPM). Rýchlosť je možné ovládať prírastkom 1 RPM [44].



Obrázok 21: Spin-coater model WS-650MZ-8NPPB

4.3.2 Solárny simulátor

Solárny simulátor firmy LOT Quantum Design poskytuje širokopásmové spektrum od ultrafialovej oblasti až po infračervenú oblasť. Plnospektrálny solárny simulátor je špeciálne vyvinutý zdroj svetla, ktorý čo najpresnejšie simuluje spektrum slnečného žiarenia. Je založený na báze xenónových výbojok, ktorých spektrum sa v porovnaní s inými dostupnými zdrojmi najviac blíži spektru slnečného svetla. Simulátor obsahuje širokú škálu osvetľovacích polí, s veľkosťou od 25 mm do 260 mm, pre rôzne rozmery vzoriek. Medzi hlavné aplikácie solárneho simulátora patrí vyhodnotenie a testovanie výkonových parametrov solárnych článkov, testovanie konvertorov slnečnej energie, odolnosť plastov a materiálov proti UV žiareniu, biologické reakcie a testovanie FV materiálov [45].



Obrázok 22: Solárny simulátor LOT-Quantum Design

4.3.3 Elektrometer

Model 2601B od spoločnosti Keithley. Ide o pevne integrovaný štvorkvadrantový zdroj napätia a prúdu a merací prístroj rady 2600B, ktorý ponúka najlepší výkon so 6 miestnym rozlíšením. Má rozsah merania napätia 100 mV až 40 V, rozsah merania prúdu (zdroj) 100 nA až 10 A. Je vybavený vstavaným softvérom založeným na jazyku Java a na webovom prehliadači, ktorý umožňuje diaľkové ovládanie. Sériu 2600B je kompatibilná s aplikáciou Keithley IV, ktorá je najrýchlejším a najjednoduchším spôsobom pre meranie V-A charakteristík. Využíva sa v oblasti optiky, fyziky, nanotechnológií a materiálov [46].



Obrázok 23: Elektrometer Keithley 2601B

4.4 Postup prípravy

4.4.1 Čistenie substrátu ITO

Sklo s vrstvou substrátu ITO bolo pred použitím najskôr potrebné dôkladne očistiť. Substrát bol na 15 až 20 minút ponorený do ultrazvuku, ktorý obsahoval roztok tenzidu (Neodisher LM-3). Následne bol substrát opláchnutý prúdom deionizovanej vody a dôkladne usušený prúdom vzduchu. Na záver bol substrát opláchnutý pomocou etanolu a znovu usušený prúdom vzduchu.

4.4.2 Nanosenie kompaktného oxidu titaničitého (c-TiO₂)

Prečistený a ošetrený substrát ITO bol daný na spin-coater a bolo nanosených 80 µl roztoku TiO₂. Vzorka bola rotovaná v spin-coateri pri rýchlosti 1000 otáčok za minútu po dobu 5 sekúnd a pri rýchlosti 5000 otáčok za minútu po dobu 40 sekúnd. Následne bol substrát prenesený na varnú dosku a zohrievaný pri 120 °C po dobu 5 minút. Na záver bol substrát spekaný pri 500 °C počas 30 minút.

4.4.3 Nanosenie mezoporézneho TiO₂ (m-TiO₂)

Mezoporézna vrstva TiO₂ (100 µl pripraveného roztoku) bola nanášaná pomocou rotačného nanášania pri 2000 otáčkach za minútu počas 10 sekúnd. Následne sa substrát nechal sušiť pri 100 °C po dobu 10 minút a potom bola vrstva spekaná pri 500 °C po dobu 1 hodiny. Nakoniec bol substrát ochladený na izbovú teplotu.

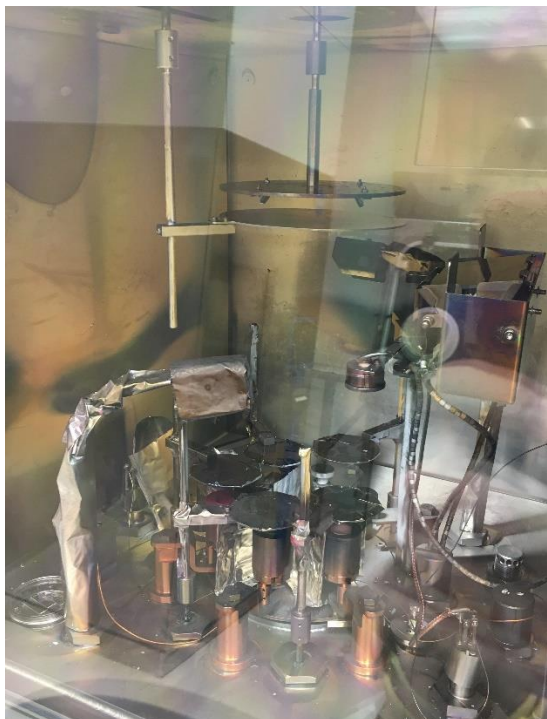
4.4.4 Nanosenie aktívnej vrstvy

Roztok perovskitu bol pripravený z prekursorov MAI a PbI₂. Najskôr bol PbI₂ rozpustený v zmesi rozpúšťadiel DMF:DMSO pri približne 65 °C bez miešania a následne ochladený na izbovú teplotu. Po ochladení bol roztok zmiešaný s MAI. Po rozpustení materiálu bola deponovaná aktívna vrstva pomocou rotačného nanášania. Perovskit v množstve 50 µl bol nanosený na substrát pomocou rotačného nanášania pri 4000 otáčkach za minútu po dobu 50 sekúnd. DMF bol selektívne premytý

dietyléterom (DETE) 8 sekúnd po začatí rotačného nanášania pomocou Pasteurovej pipety. Substrát bol následne prenesený na varnú dosku nastavenú na 95 °C a zapekaný 2 minúty.

4.4.5 Nanosenie Spiro-OMeTAD

Dynamickým rotačným nanášaním pri 4000 otáčkach za minútu po dobu 30 sekúnd bolo nanesených 50 μ l roztoku spiro-OMeTAD. Roztok spiro-OMeTAD bol pripravený rozpustením 72,3 mg (2,2', 7,7'-tetrakis (N, N'-di-p-metoxifenylamín)-9,9'-spirobifluorénu) v 1 ml chlórbenzénu, 28,8 μ l 4-terc-butylpyridínu a 17,5 μ l zásobného roztoku 520 mg/mL bis-(trifluórmetylsulfonyl) imidu lítneho v acetonitrile. Po nanesení boli vzorky nechané cez noc v suchom boxe v tme, aby bola umožnená oxidácia filmu spiro-OMeTAD. Nakoniec bola tepelne naparená horná zlatá elektróda hrúbky 60 nm.

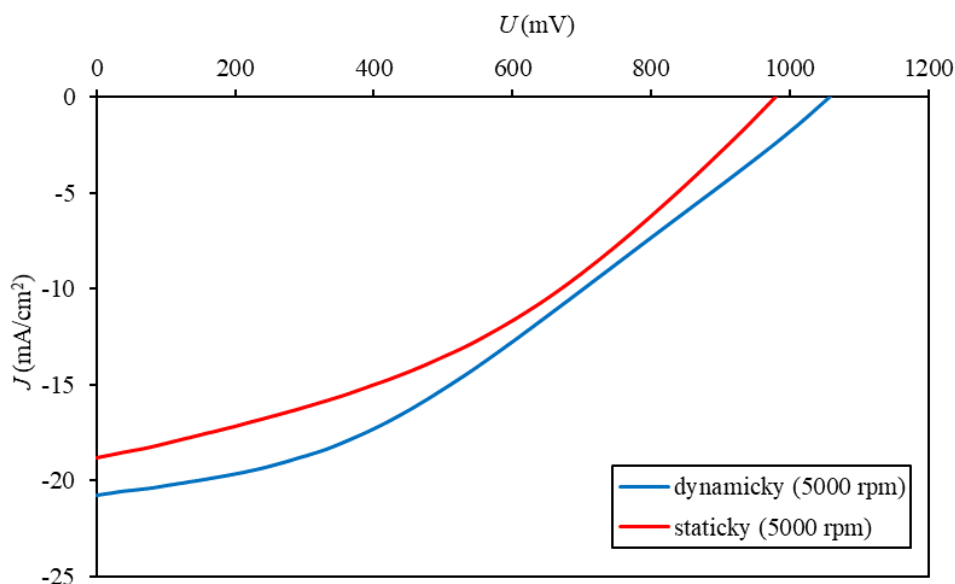


Obrázok 24: Prístroj na naparovanie hornej zlatej elektródy

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom experimentálnej časti diplomovej práce bola príprava perovskitových solárnych článkov so štandardnou n-i-p štruktúrou a optimalizácia procesu výroby c-TiO₂ vrstvy. V tejto kapitole budú diskutované výsledky, ktoré boli dosiahnuté počas experimentu. V priebehu experimentu boli postupne pripravené štyri série vzoriek.

Najskôr bola pripravená 1. séria vzoriek, ktorá obsahovala 6 perovskitových solárnych článkov. Roztok c-TiO₂ bol zriedený bezvodým etanolom v pomere 1:9. Zriedenie bolo prevedené z toho dôvodu, aby sme získali tenšie vrstvy do 100 nm. Kompaktný c-TiO₂ bol deponovaný pomocou rotačného nanášania dynamicky a staticky a pri rôznych rýchlostiach otáčok, a to konkrétne pri 4000 otáčkach za minútu (rpm), 5000 rpm a 6000 rpm. Pre dynamické rotačné nanášanie boli pripravené 3 vzorky, z toho jedna vzorka bola deponovaná pri rýchlosti 4000 rpm, jedna vzorka pri rýchlosti 5000 rpm a jedna vzorka pri 6000 rpm. Pre statické nanášanie boli pripravené taktiež 3 vzorky, vždy jedna vzorka pre každú rýchlosť otáčok, rovnako ako pri dynamickom nanášaní. Každá vzorka obsahovala 6 kontaktov, čo znamená 6 samostatných fotovoltaiických článkov s aktívnou plochou 0,045 cm². Dokopy bolo zmeraných 36 článkov, pre dynamické nanášanie 18 fotovoltaiických článkov a pre statické nanášanie taktiež 18 článkov. Na pripravených solárnych článkoch boli zmerané voltampérové (V-A) charakteristiky. Výsledná V-A charakteristika najlepších vzoriek je zobrazená na obrázku (viď Obrázok 25). Finálne parametre jednotlivých fotovoltaiických článkov, z ktorých bola vytvorená V-A charakteristika sú zhrnuté v tabuľke nižšie (viď Tabuľka 4).



Obrázok 25: V-A charakteristika článkov pripravených dynamickým a statickým rotačným nanášaním pri 5000 rpm

Tabuľka 4: Parametre fotovoltaikej premeny pre 1. sériu PSC

vzorka	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1 (dyn/ 4000 rpm)	21,27	1075,41	33,77	7,67
2 (dyn/ 5000 rpm)	19,52	958,33	44,44	8,26
3 (dyn/ 6000 rpm)	19,56	1019,00	42,91	8,54
priemer	20,12	1017,58	40,37	8,16
4 (stat/ 4000 rpm)	16,29	1119,86	22,27	4,30
5 (stat/ 5000 rpm)	18,82	1140,89	36,31	7,10
6 (stat/ 6000 rpm)	21,65	1397,86	29,47	7,62
priemer	18,92	1219,54	29,35	6,34

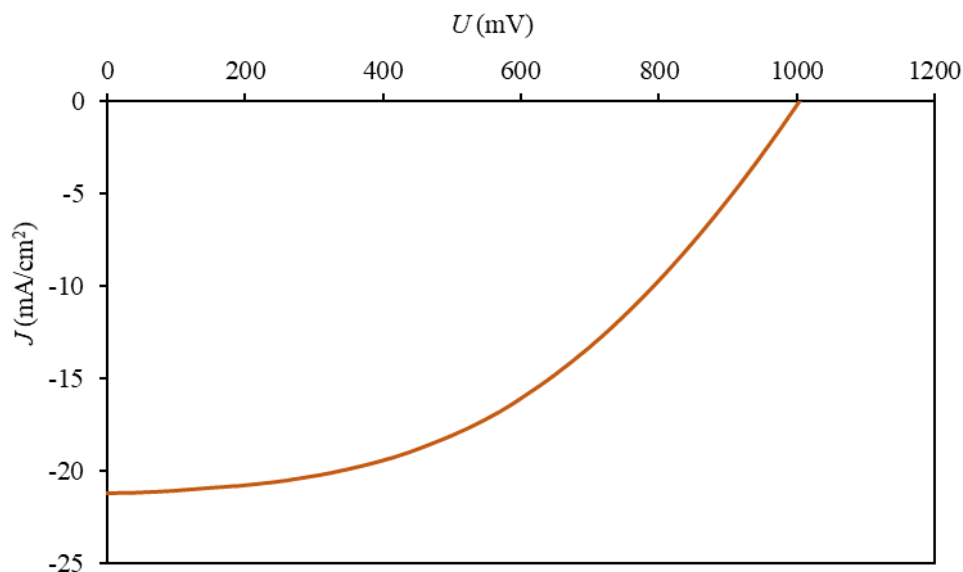
Smerodajná odchýlka bola vypočítaná pomocou programu EXCEL, použitá bola funkcia štandardná odchýlka (STDEV.S.). Výsledné smerodajné odchýlky pre jednotlivé parametre fotovoltaikej premeny solárnych článkov sú zobrazené v tabuľke (viď Tabuľka 5).

Tabuľka 5: Smerodajná odchýlka jednotlivých parametrov fotovoltaikej premeny 1. série PSC

vzorka	ΔJ_{sc} (mA/cm ²)	ΔV_{oc} (mV)	ΔFF (%)	$\Delta \eta$ (%)
1 (dyn/ 4000 rpm)	2,45	51,40	4,45	0,98
2 (dyn/ 5000 rpm)	2,84	239,21	9,71	2,84
3 (dyn/ 6000 rpm)	2,27	49,05	7,63	1,85
4 (stat/ 4000 rpm)	6,21	271,64	5,98	2,47
5 (stat/ 5000 rpm)	2,08	365,69	15,39	2,81
6 (stat/ 6000 rpm)	1,70	681,10	12,57	2,27

Z nameraných výsledkov môžeme vidieť, že solárne články pripravené depozíciou pomocou dynamického rotačného nanášania dosahovali vyššie účinnosti fotovoltaikej premeny, ako články pripravené statickým rotačným nanášaním. Vyššie účinnosti boli v oboch prípadoch dosiahnuté pri vyšších otáčkach (6000 rpm).

Následne bola pripravená 2. séria vzoriek. V tejto sérii boli pripravené 4 fotovoltaičné články. Roztok c-TiO₂ bol v tomto prípade zriedený s bezvodým etanolom v pomere 1:14, aby boli dosiahnuté ešte tenšie vrstvy o veľkosti 40 nm- 50 nm. Na základe výsledkov 1. série vzoriek bola použitá depozícia pomocou dynamického rotačného nanášania. Vzhľadom na technické možnosti spin-coateru bola stanovená rýchlosť otáčok pre depozíciu na 5000 rpm. Bolo zmeraných 24 fotovoltaičných článkov s aktívnou plochou 0,045 cm². Na pripravených fotovoltaičných článkoch boli zmerané V-A charakteristiky. Výsledná V-A charakteristika priemeru zo 4 vzoriek je zobrazená na obrázku (viď Obrázok 26). Parametre fotovoltaičných článkov sú zhrnuté v tabuľke nižšie (viď Tabuľka 6).



Obrázok 26: V-A charakteristika 2. série vzoriek solárnych článkov

Tabuľka 6: Parametre fotovoltickej premeny pre 2. sériu solárnych článkov

vzorka	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1 (1/14)	21,21	1093,20	33,67	7,77
2 (1/14)	20,20	1035,33	41,96	8,11
3 (1/14)	22,05	1072,02	39,05	8,90
4 (1/14)	21,22	1007,81	46,10	8,56
priemer	21,17	1052,09	40,20	8,34

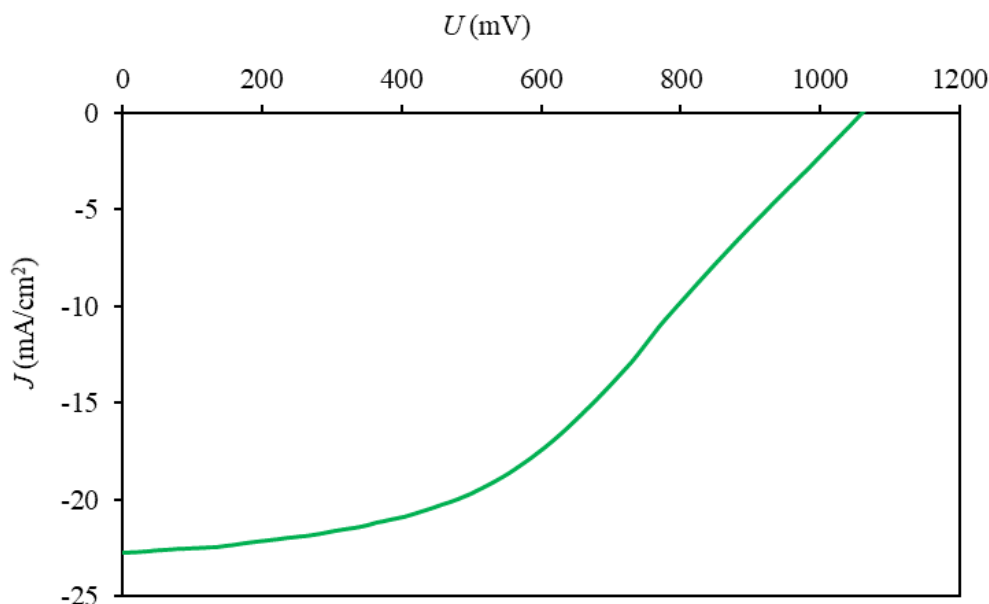
Smerodajná odchýlka bola rovnako ako v prvom prípade vypočítaná pomocou programu EXCEL s použitím funkcie STDEV.S. Výsledné smerodajné odchýlky pre jednotlivé parametre fotovoltickej premeny sú zhrnuté v tabuľke nižšie (viď Tabuľka 7).

Tabuľka 7: Smerodajná odchýlka pre jednotlivé parametre 2. série vzoriek

vzorka	ΔJ_{sc} (mA/cm ²)	ΔV_{oc} (mV)	ΔFF (%)	$\Delta \eta$ (%)
1 (1/14)	0,70	39,08	5,54	1,10
2 (1/14)	1,64	15,12	7,44	1,59
3 (1/14)	1,07	45,71	4,71	0,95
4 (1/14)	2,49	58,13	7,19	0,64

Z nameraných výsledkov bolo zistené, že zriedením roztoku v pomere 1:14 neprišlo k výraznému zlepšeniu parametrov fotovoltickej premeny. Priemerná účinnosť solárnych článkov bola 8,34 %. Môžeme vidieť, že výsledky sú na približne rovnakej úrovni ako u vzoriek z 1. série pripravených pri vyšších otáčkach a štandardnom zriedení (1:9). V tomto experimente teda neboli dosiahnuté požadované výsledky a bola pripravená 3. séria vzoriek.

Na základe prvotného experimentu bola pripravená 3. séria vzoriek. Táto séria pozostávala z dvoch perovskitových solárnych článkov. Boli pripravené dva solárne články pri vybraných depozičných podmienkach, ktoré zahrňovali rýchlosť otáčok 5000 rpm a štandardné zriedenie c-TiO₂, rovnako ako v prvom experimente, 1:9. Celkovo bolo zmeraných 12 fotovoltaiických článkov s aktívnou plochou 0,045 cm². Na pripravených solárnych článkoch boli zmerané V-A charakteristiky. Výsledná V-A charakteristika, ktorá je daná priemerom 12 meraní je zobrazená na obrázku (viď Obrázok 27). Výsledné parametre jednotlivých fotovoltaiických článkov sú zhrnuté v tabuľke (viď Tabuľka 8).



Obrázok 27: V-A charakteristika pre 3. sériu vzoriek

Tabuľka 8: Parametre fotovoltaiickej premeny 3. série vzoriek

vzorka	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1	22,50	1103,72	40,77	10,12
2	22,75	1060,22	43,64	10,53
priemer	22,63	1081,97	42,21	10,33

Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch bola v programe EXCEL vypočítaná smerodajná odchýlka pomocou funkcie STDEV.S. Jednotlivé smerodajné odchýlky pre parametre fotovoltaiickej premeny sú zobrazené v tabuľke nižšie (viď Tabuľka 9).

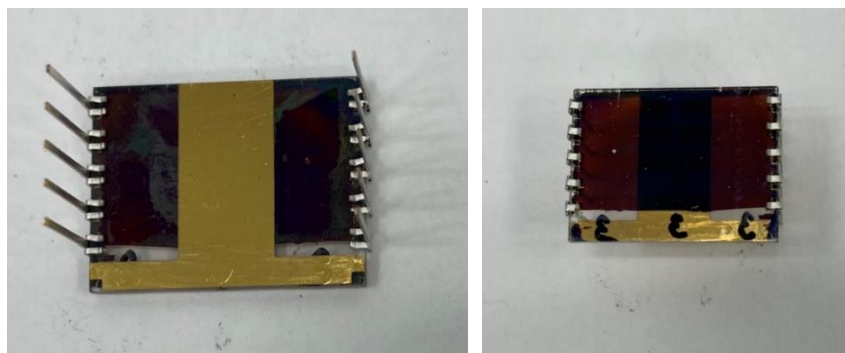
Tabuľka 9: Smerodajná odchýlka jednotlivých parametrov fotovoltaiickej premeny 3. série vzoriek

vzorka	ΔJ_{sc} (mA/cm ²)	ΔV_{oc} (mV)	ΔFF (%)	$\Delta \eta$ (%)
1	1,32	45,05	6,41	1,69
2	0,52	17,21	2,83	0,74

Z nameraných výsledkov vidíme, že tieto solárne články vykazovali vyššiu kvalitu ako predchádzajúce fotovoltaiické články. Priemerná účinnosť týchto solárnych článkov bola 10,33 %, kým

v predchádzajúcich experimentoch bola účinnosť okolo 8 %. Zlepšenie výsledkov je možno vidieť aj na hodnotách smerodajnej odchýlky, ktorá je nižšia oproti predchádzajúcim meraniam.

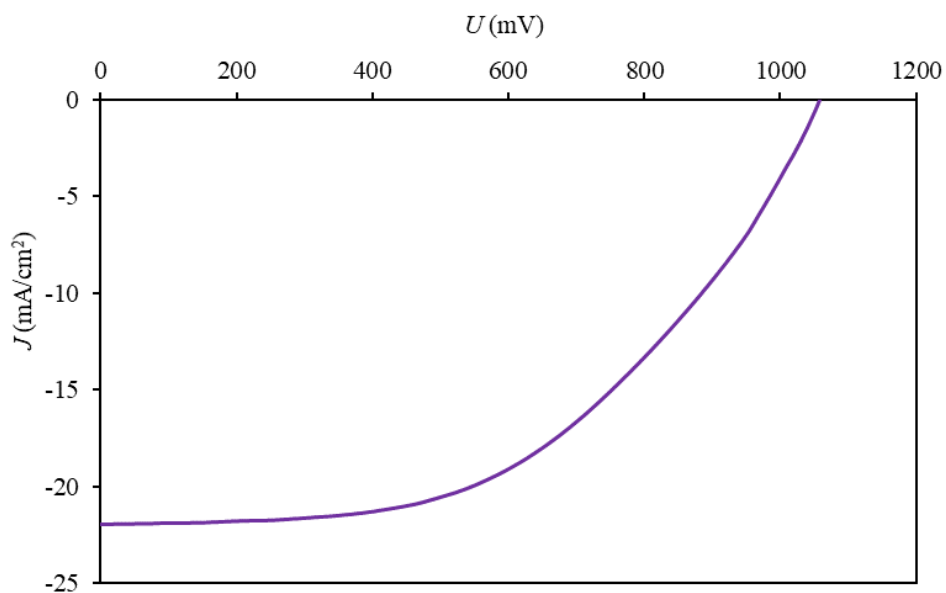
Na záver bola pripravená 4. séria vzoriek. V tejto časti experimentu bolo viac dbané na jednotlivé kroky pri procese prípravy. Jedným z dôvodov nižších účinností môže byť problém degradácie vzoriek pri procese výroby (prenášanie vzoriek, sorbovanie vody, vystavovanie UV žiareniu). Z tohto dôvodu bolo rozhodnuté, že budú pripravené ešte 2 vzorky a bude kladený väčší dôraz na proces transportu vzoriek, aby boli chránené pred degradáciou. Za týmto účelom bol zakúpený silikagel. Vzorky boli transportované v krabici so silikagelom, aby boli chránené pred UV žiarením. Na pripravených vzorkách boli zmerané V-A charakteristiky. Bolo zmeraných 12 fotovoltaiických článkov s aktívnou plochou $0,045 \text{ cm}^2$. Výsledná V-A charakteristika je zobrazená na obrázku (viď. Obrázok 30). Jednotlivé parametre fotovoltaiickej premeny sú zhrnuté v tabuľke (viď Tabuľka 10). Finálna štruktúra pripraveného solárneho článku je zobrazená na obrázku (viď Obrázok 29).



Obrázok 28: Spodná (vľavo) a horná (vpravo) strana fotovoltaiického článku



Obrázok 29: Finálne štruktúry solárnych článkov



Obrázok 30: V-A charakteristika 4. série vzoriek

Tabuľka 10: Parametre fotovoltickej premeny 4. série vzoriek

vzorka	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1	23,67	1069,57	47,71	12,08
2	20,30	1006,35	62,24	12,62
priemer	21,99	1037,96	54,98	12,35

Hodnoty pre jednotlivé smerodajné odchýlky, ktoré boli vypočítané v programe EXCEL funkciou STDEV.S., sú zobrazené v tabuľke (viď Tabuľka 11).

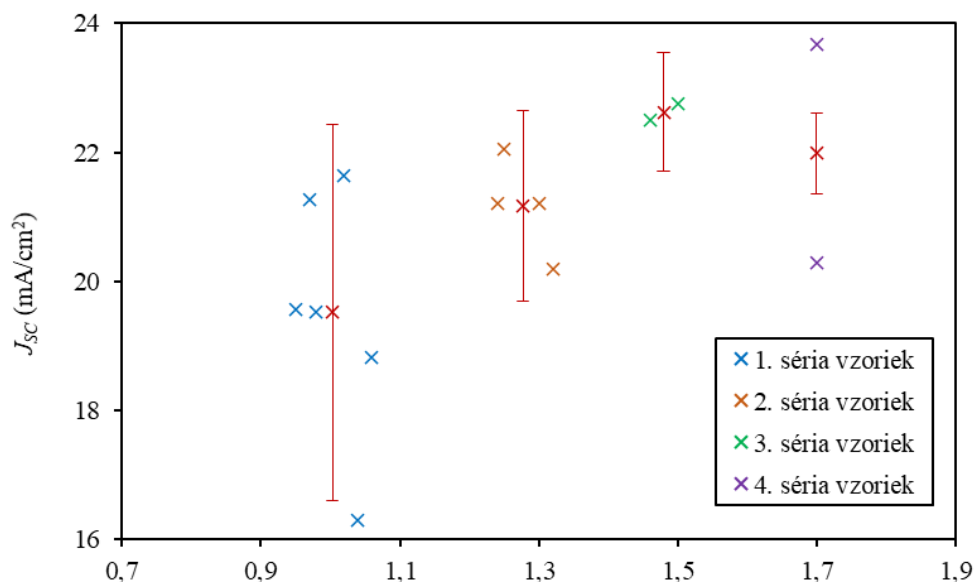
Tabuľka 11: Smerodajná odchýlka pre jednotlivé parametre fotovoltickej premeny 4. série vzoriek

vzorka	ΔJ_{sc} (mA/cm ²)	ΔV_{oc} (mV)	ΔFF (%)	$\Delta \eta$ (%)
1	0,16	12,62	2,21	0,51
2	1,58	32,63	8,73	1,26

Z nameraných výsledkov môžeme vidieť, že tieto fotovoltickej články dosahovali najlepšie účinnosti. Priemerná účinnosť článkov bola 12,35 %. Taktiež prišlo k zlepšeniu smerodajnej odchýlky merania v porovnaní s predchádzajúcimi meraniami, čo dokazuje zvýšenú kvalitu týchto solárnych článkov.

Na pripravených perovskitových fotovoltaických článkoch so štandardnou štruktúrou bol postupne porovnávaný vývoj jednotlivých parametrov fotovoltaickej premeny (viď Obrázok 31, Obrázok 32, Obrázok 33, Obrázok 34) v rámci jednotlivých sérií.

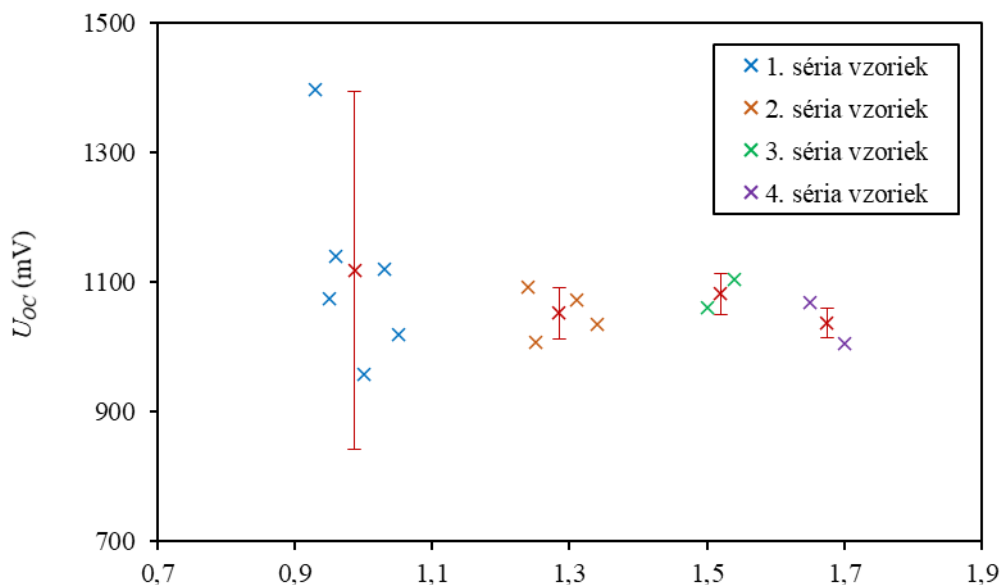
Prvým sledovaným parametrom bola prúdová hustota nakrátko J_{sc} , ktorá je zobrazená na obrázku (viď Obrázok 31).



Obrázok 31: Porovnanie prúdovej hustoty nakrátko jednotlivých sérií PSC

Prúdová hustota nakrátko sa v rámci jednotlivých sérií zlepšovala. Priemerná hodnota prúdovej hustoty u 1. série vzoriek pre dynamické rotačné nanášanie bola 20,12 mA/cm² a v prípade statického rotačného nanášania 18,92 mA/cm². U druhej série vzoriek prúdová hustota nakrátko dosahovala hodnotu 21,17 mA/cm². Hodnota prúdovej hustoty tretej série vzoriek bola 22,63 mA/cm² a v prípade štvrtej série vzoriek bola priemerná hodnota prúdovej hustoty 21,99 mA/cm². Z týchto hodnôt vyplýva, že v rámci vývoja jednotlivých sérií prišlo k zlepšovaniu hodnôt prúdovej hustoty nakrátko. Zlepšenie môžeme vidieť aj na hodnotách smerodajnej odchýlky, ktorá sa v priebehu jednotlivých sérií zmenšovala. Hodnota smerodajnej odchýlky prvej série vzoriek bola 2,93 mA/cm². U štvrtej série vzoriek bola hodnota smerodajnej odchýlky 0,62 mA/cm².

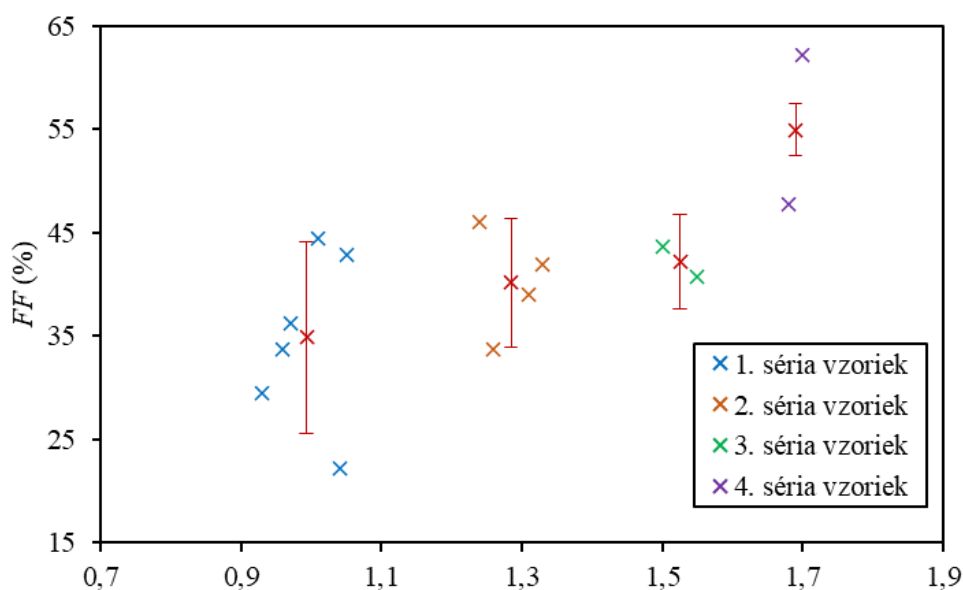
Druhým sledovaným parametrom bolo napätie naprázdno U_{OC} . Obrázok 32 zobrazuje vývoj U_{OC} jednotlivých sérií vzoriek.



Obrázok 32: Porovnanie napätia naprázdno pre jednotlivé série solárnych článkov

Napätie naprázdno U_{OC} je maximálne napätie, ktoré je k dispozícii z fotovoltaiického článku. Vo všetkých pripravených sériách vzoriek dosahovalo napätie naprázdno približne rovnaké hodnoty. Zlepšenie parametru U_{OC} však môžeme vidieť na smerodajnej odchýlke. V prípade prvej série smerodajná odchýlka dosahovala hodnotu 276,35 mV. Pri druhej sérii vzoriek to bolo 39,51 mV. Hodnota smerodajnej odchýlky u tretej série vzoriek bola 31,13 mV a v prípade štvrtej série táto hodnota dosahovala 22,63 mV. Z týchto hodnôt je zrejmé, že prišlo k výraznému zlepšeniu U_{OC} a optimalizácii PSC v rámci jednotlivých sérií.

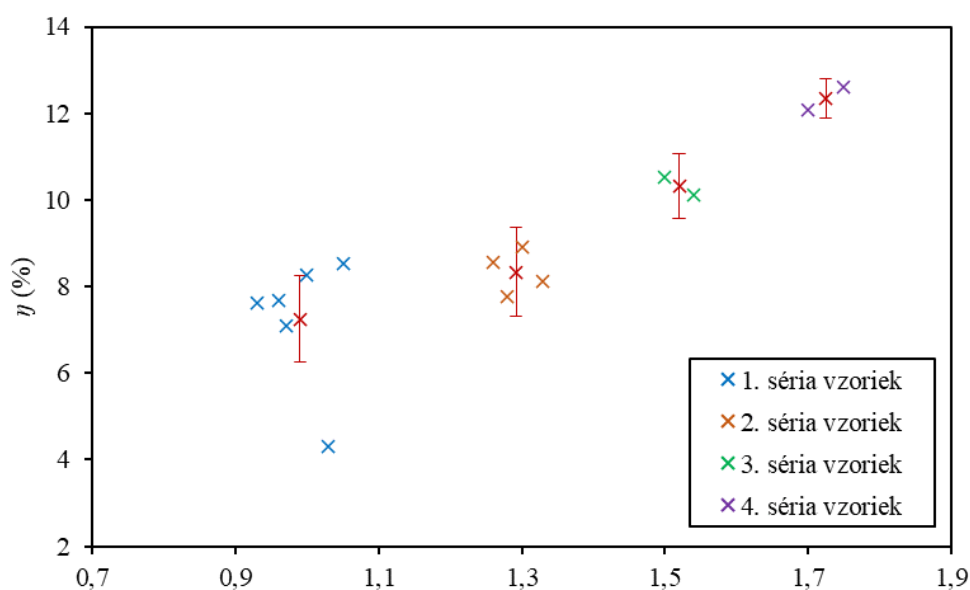
Ďalším sledovaným parametrom bol faktor plnenia (FF - fill factor), ktorý je zobrazený na obrázku (viď Obrázok 33).



Obrázok 33: Porovnanie faktoru plnenia pre jednotlivé série pripravených fotovoltaiických článkov

Faktor plnenia poukazuje na kvalitu pripraveného fotovoltaiického článku. Vplyv na kvalitu solárnych článkov môžu mať nečistoty, defekty vo vrstvách a pod. Z obrázku (viď Obrázok 33) môžeme vidieť, že v rámci jednotlivých sérií sa postupne zlepšovala kvalita fotovoltaiických článkov. Solárne články pripravené v prvej sérii dosahovali priemernú hodnotu faktoru plnenia 34,86 %, kým u štvrtej série hodnota faktoru plnenia bola 54,98 %. Zlepšenie je taktiež vidieť aj na hodnotách smerodajnej odchýlky. Hodnota smerodajnej odchýlky u prvej série vzoriek bola 9,29 %. U štvrtej série vzoriek smerodajná odchýlka dosahovala hodnotu 2,54 %.

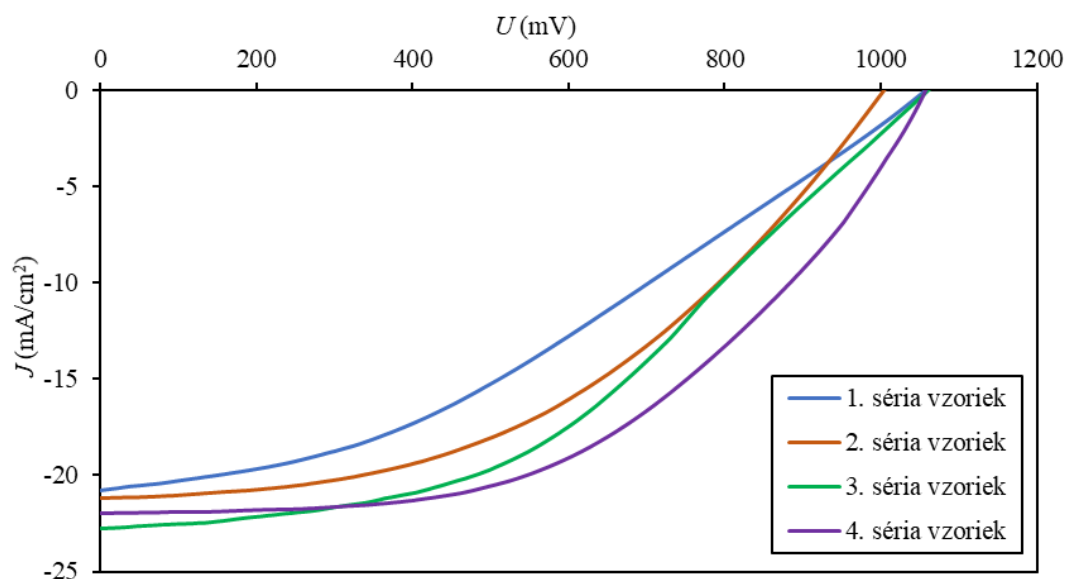
Posledným sledovaným parametrom bola účinnosť premeny energie η . Vývoj účinnosti pre jednotlivé série vzoriek je zobrazený na obrázku (viď Obrázok 34).



Obrázok 34: Porovnanie účinnosti premeny energie pre jednotlivé série vzoriek PSC

Účinnosť solárnych článkov sa v priebehu jednotlivých sérií taktiež zlepšovala. U prvej série vzoriek dosahovala účinnosť priemernú hodnotu 7,25 %. V prípade druhej série vzoriek prišlo k miernemu zlepšeniu a účinnosť solárnych článkov bola 8,34 %. Následne bola pripravená tretia série vzoriek a v tomto prípade prišlo k ďalšiemu zlepšeniu a účinnosť premeny energie bola 10,33 %. Pri štvrtej sérii vzoriek bolo ešte viac dbané na proces prípravy a tieto solárne články dosahovali priemernú účinnosť 12,35 %. Zlepšenie účinnosti sa prejavilo aj na smerodajnej odchýlke. U solárnych článkov pripravených v prvej sérii vzoriek dosahovala smerodajná odchýlka hodnotu 2,90 %. V prípade štvrtej série vzoriek sa smerodajná odchýlka výrazne zmenšila na hodnotu 0,45 %.

V-A charakteristika pre jednotlivé série vzoriek je zobrazená na obrázku (viď Obrázok 35).



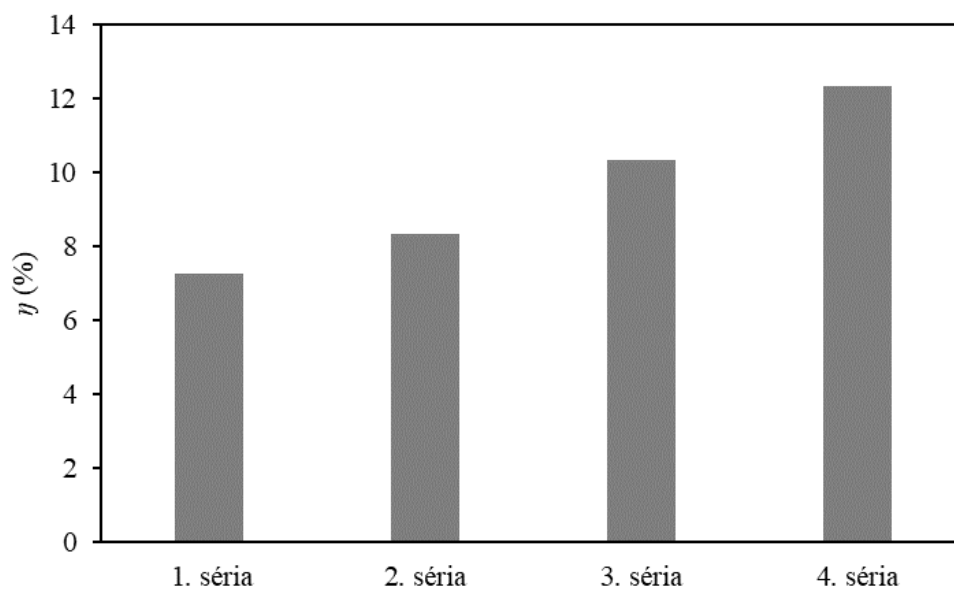
Obrázok 35: V-A charakteristika pripravených fotovoltaických článkov

Z obrázku je zrejmé, že najlepšie prúdové hustoty vykazovali články pripravené v 4. sérii vzoriek. Tieto výsledky môžu byť spôsobené podmienkami pri procese výroby týchto solárnych článkov. Pri týchto solárnych článkoch sa výrazne dbalo na spôsob prepravy (prenesenie v krabici so silikagelom) a uskladňovania v priebehu procesu výroby. Vďaka tomuto zlepšeniu dosahovali solárne články lepšie prúdové hustoty ako v predchádzajúcich troch sériách. Priemerné hodnoty parametrov fotovoltickej premeny pre jednotlivé série vzoriek PSC sú zobrazené v tabuľke (viď Tabuľka 12).

Tabuľka 12: Priemerné hodnoty parametrov fotovoltickej premeny solárnych článkov

vzorka	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1. série	19,52	1118,56	34,86	7,25
2. série	21,17	1052,09	40,20	8,34
3. série	22,63	1081,97	42,21	10,33
4. série	21,99	1037,96	54,98	12,35

Cieľom práce bola optimalizácia procesu výroby perovskitových solárnych článkov. Obrázok (viď Obrázok 36) zobrazuje progres procesu optimalizácie vzhľadom na účinnosť fotovoltaiických článkov. Môžeme vidieť, že účinnosť sa v rámci vývoja jednotlivých sérií postupne zvyšovala, a teda prišlo k optimalizácii procesu výroby PSC.



Obrázok 36: Progres procesu optimalizácie výroby PSC

6 ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom perovskitových solárnych článkov so štandardnou n-i-p štruktúrou. Cieľom diplomovej práce bolo pripraviť perovskitové solárne články so štandardnou štruktúrou a optimalizovať spôsob ich výroby vzhľadom na účinnosť fotovoltaikej premeny týchto solárnych článkov.

V teoretickej časti diplomovej práce bola najskôr popísaná klasická a invertovaná štruktúra perovskitového solárneho článku. Následne boli popísané spôsoby prípravy veľkoplošných fotovoltaičných článkov. Ďalšia kapitola teoretickej časti sa venovala stabilite solárnych článkov so štandardnou štruktúrou, a to predovšetkým vplyvu UV žiarenia na stabilitu a tepelnej stabilite. Na záver boli popísané materiály, ktoré sa používajú ako elektrónové transportné vrstvy a dierové transportné vrstvy.

Experimentálna časť sa zaoberá optimalizáciou procesu výroby c-TiO₂ v perovskitových solárnych článkoch so štandardnou štruktúrou. Obsahuje základný popis pripravovanej štruktúry fotovoltaičného článku, detailný popis postupu prípravy samotného solárneho článku a interpretáciu nameraných výsledkov. Postupne boli pripravené 4 série vzoriek.

Najskôr bola pripravená prvá séria solárnych článkov. Táto séria obsahovala 6 solárnych článkov. Z týchto článkov boli 3 solárne články pripravené pomocou dynamického rotačného nanášania a 3 solárne články statickým rotačným nanášaním. Každá vzorka bola pripravená pri inej rýchlosti otáčok (4000 rpm, 5000 rpm, 6000 rpm). Roztok c-TiO₂ bol pred depozíciou zriedený s bezvodým etanolom v pomere 1:9. Z dosiahnutých výsledkov bolo určené, že najlepšie účinnosti získali solárne články pripravené dynamickým rotačným nanášaním pri 6000 otáčkach za minútu.

Následne bola pripravená druhá séria vzoriek. Táto séria pozostávala zo štyroch perovskitových solárnych článkov pripravených pomocou dynamického rotačného nanášania pri 5000 rpm. Hodnota 5000 rpm bola zvolená vzhľadom na technické možnosti spin-coateru, ktorý je k dispozícii na našej fakulte. Roztok c-TiO₂ bol v tomto prípade zriedený v pomere 1:14. Zriedenie bolo prevedené z dôvodu, aby boli dosiahnuté čo najtenšie vrstvy substrátu. Po premeraní týchto solárnych článkov, bolo zistené, že nenastal významný rozdiel medzi solárnymi článkami, kde c-TiO₂ bol zriedený v pomere 1:9 a článkami zriedenými v pomere 1:14. Pri pomere 1:9 bola výsledná účinnosť 8,26 % a v prípade zriedenia 1:14 a rovnakých depozičných podmienkach bola dosiahnutá účinnosť 8,34 %.

Na základe týchto výsledkov bola pripravená tretia séria vzoriek. V tomto prípade boli zriedenie c-TiO₂ a depozičné podmienky vybrané podľa výsledkov získaných v prvotnom experimente. Boli pripravené dva perovskitové solárne články, ktoré dosahovali vyššiu kvalitu a priemerná účinnosť týchto článkov dosahovala hodnotu 10,33 %.

Na záver bola pripravená ešte štvrtá séria vzoriek, aby bola potvrdená správnosť nami vybraných podmienok depoziácie. V tomto prípade bolo viac dbané aj na jednotlivé kroky pri samotnom procese výroby solárnych článkov. Jedným z možných dôvodov nižších účinností fotovoltaičných článkov môže byť degradácia vzoriek behom prípravy. K degradácii článkov môže prísť z dôvodu vystavovania vzoriek UV žiareniu, a taktiež v dôsledku sorbovania vody. Na základe týchto poznatkov boli solárne články, pripravené v tomto experimente, transportované v krabici so silikagelom, aby boli chránené pred UV žiarením a vlhkosťou. Za týchto podmienok boli pripravené dva solárne články, ktoré dosahovali priemernú účinnosť 12,35 %.

Na všetkých pripravených solárnych článkoch boli zmerané V-A charakteristiky a postupne boli vyhodnotené jednotlivé parametre fotovoltaikej premeny v rámci jednotlivých sérií vzoriek. Prvým sledovaným parametrom bola prúdová hustota nakrátko. Hodnota prúdovej hustoty sa v priebehu jednotlivých sérií zlepšovala a rovnako sa zlepšovala aj hodnota smerodajnej odchýlky. U prvej série vzoriek dosahovala prúdová hustota nakrátko priemernú hodnotu 19,52 mA/cm². V prípade štvrtej série vzoriek bola priemerná hodnota prúdovej hustoty 21,99 mA/cm². Ďalším sledovaným parametrom bolo napätie naprázdno. Napätie naprázdno dosahovalo vo všetkých experimentoch

približné rovnaké hodnoty. Zlepšenie parametru U_{oc} však bolo vidieť na hodnotách smerodajnej odchýlky. Hodnota smerodajnej odchýlky sa viditeľne zlepšovala. V prípade prvej série vzoriek bola táto hodnota 276,35 mV, kým u štvrtej série hodnota smerodajnej odchýlky bola 22,63 mV. Ako ďalší bol sledovaný faktor plnenia, ktorý poukazuje na kvalitu fotovoltických článkov. Faktor plnenia sa taktiež v rámci jednotlivých sérií zlepšoval. Priemerná hodnota faktoru plnenia pri štvrtej sérii vzoriek bola 54,98 %, kým u prvej série bola priemerná hodnota len 34,86 %. Aj v tomto prípade bolo vidieť zlepšenie aj na smerodajnej odchýlke, ktorá v rámci jednotlivých sérií postupne klesala. Posledným sledovaným parametrom bola účinnosť premeny konverzie fotovoltických článkov. Účinnosť taktiež v rámci jednotlivých sérií postupne rástla. U prvej série vzoriek bola priemerná účinnosť solárnych článkov 7,25 %. V prípade druhej série sa účinnosť mierne zvýšila na 8,34 %. U tretej série vzoriek dosahovala účinnosť hodnotu 10,33 % a v prípade štvrtej série sa účinnosť zvýšila na hodnotu 12,35 %. Zlepšenie účinnosti sa taktiež prejavilo aj na hodnotách smerodajnej odchýlky. Smerodajná odchýlka postupne klesala a pri článkoch pripravených v štvrtej sérii dosahovala hodnotu 0,45 %.

Z výsledkov teda môžeme zhodnotiť, že prišlo k optimalizácii výroby c-TiO₂ vrstvy perovskitových solárnych článkov so štandardnou štruktúrou a všetky ciele diplomovej práce boli splnené. Hodnoty prúdovej hustoty a napätia naprázdno dosahovali hodnoty publikované v literatúre, avšak hodnoty faktoru plnenia aj po optimalizácii výroby v porovnaní s referenciami z literárnych článkov nedosahovali požadované hodnoty, čo môže byť spôsobené vysokými hodnotami sériového odporu, ktorý poukazuje na kvalitu kontaktov. Z tohto dôvodu, aj napriek optimalizácii výroby PSC, účinnosti pripravených solárnych článkov nedosahovali tak vysoké hodnoty účinnosti konverzie ako v publikovanej literatúre.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] ROY, Priyanka, Numeshwar KUMAR SINHA, Sanjay TIWARI a Ayush KHARE. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Solar Energy* [online]. 2020, **198**, 665-688 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1016/j.solener.2020.01.080. ISSN 0038092X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X20300888>
- [2] HUSSAIN, Istiak, Hoang Phong TRAN, Jared JAKSIK, Justin MOORE, Nazmul ISLAM a M. Jasim UDDIN. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Materials* [online]. 2018, **1**(3-4), 133-154 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1007/s42247-018-0013-1. ISSN 2522-5731. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s42247-018-0013-1>
- [3] MAHAPATRA, Apurba, Daniel PROCHOWICZ, Mohammad Mahdi TAVAKOLI, Suverna TRIVEDI, Pawan KUMAR a Pankaj YADAV. A review of aspects of additive engineering in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2020, **8**(1), 27-54 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1039/C9TA07657C. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA07657C>
- [4] WATTHAGE, Suneth C., Zhaoning SONG, Adam B. PHILLIPS a Michael J. HEBEN. Evolution of Perovskite Solar Cells. *Perovskite Photovoltaics* [online]. Elsevier, 2018, 2018, , 43-88 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1016/B978-0-12-812915-9.00003-4. ISBN 9780128129159. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128129159000034>
- [5] WANG, Rui, Muhammad MUJAHID, Yu DUAN, Zhao-Kui WANG, Jingjing XUE a Yang YANG. A Review of Perovskites Solar Cell Stability. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, **29**(47) [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1002/adfm.201808843. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201808843>
- [6] SALIM, Teddy, Shuangyong SUN, Yuichiro ABE, Anurag KRISHNA, Andrew C. GRIMSDALE a Yeng Ming LAM. Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(17), 8943-8969 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1039/C4TA05226A. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA05226A>
- [7] HU, Lijun, Kuan SUN, Ming WANG, et al. *Inverted Planar Perovskite Solar Cells with a High Fill Factor and Negligible Hysteresis by the Dual Effect of NaCl-Doped PEDOT: PSS* [online]. 2017, **9**(50), 43902-43909 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1021/acsami.7b14592. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b14592>
- [8] YANG, Haifeng, Jincheng ZHANG, Chunfu ZHANG, et al. Effect of polyelectrolyte interlayer on efficiency and stability of p-i-n perovskite solar cells. *Solar Energy* [online]. 2016, **139**, 190-198 [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1016/j.solener.2016.09.048. ISSN 0038092X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X16304546>
- [9] LIANG, Yangang, Yangyi YAO, Xiaohang ZHANG, et al. Fabrication of organic-inorganic perovskite thin films for planar solar cells via pulsed laser deposition. *AIP Advances* [online]. 2016, **6**(1) [cit. 2021-02-03]. DOI: 10.1063/1.4939621. ISSN 2158-3226. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4939621>
- [10] WALI, Qamar, Faiza Jan IFTIKHAR, Muhammad Ejaz KHAN, Abid ULLAH, Yaseen IQBAL a Rajan JOSE. Advances in stability of perovskite solar cells. *Organic Electronics* [online]. 2020, **78** [cit. 2021-02-18]. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119919306172>

- [11] AZPIROZ, Jon M., Edoardo MOSCONI, Juan BISQUERT a Filippo DE ANGELIS. *Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation* [online]. 2015, **8**(7), 2118-2127 [cit. 2020-02-20]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE01265A>
- [12] AVA, Tanzila Tasnim, Abdullah AL MAMUN, Sylvain MARSILLAC a Gon NAMKOONG. A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells. *Applied Sciences* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2021-02-20]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/1/188>
- [13] FAN, Zheng, Hai XIAO, Yiliu WANG, et al. Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates. *Joule* [online]. 2017, **1**(3), 548-562 [cit. 2021-02-20]. ISSN 25424351. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435117300302>
- [14] CONINGS, Bert, Jeroen DRIJKONINGEN, Nicolas GAUQUELIN, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, **5**(15) [cit. 2021-02-20]. ISSN 16146832. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201500477>
- [15] PHILIPPE, Bertrand, Byung-Wook PARK, Rebecka LINDBLAD, Johan OSCARSSON, Sareh AHMADI, Erik M. J. JOHANSSON a Håkan RENSMO. Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, **27**(5), 1720-1731 [cit. 2021-02-20]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5b00348>
- [16] LIU, Jian, Yongzhen WU, Chuanjiang QIN, et al. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, **7**(9), 2963-2967 [cit. 2021-02-20]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01589D>
- [17] KIM, Hui-Seon, Chang-Ryul LEE, Jeong-Hyeok IM, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* [online]. 2012, **2**(1) [cit. 2021-02-20]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep00591>
- [18] BUI, Thanh-Tuân, Maria ULFA, Federica MASCHIETTO, Alistar OTTOCHIAN, Mai-Phuong NGHIÊM, Ilaria CIOFINI, Fabrice GOUBARD a Thierry PAUPORTÉ. Design of dendritic core carbazole-based hole transporting materials for efficient and stable hybrid perovskite solar cells. *Organic Electronics* [online]. 2018, **60**, 22-30 [cit. 2021-02-20]. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119918302465>
- [19] MALI, Sawanta S., Hyungjin KIM, Jyoti V. PATIL a Chang Kook HONG. *Bio-inspired Carbon Hole Transporting Layer Derived from Aloe Vera Plant for Cost-Effective Fully Printable Mesoscopic Carbon Perovskite Solar Cells* [online]. 2018, **10**(37), 31280-31290 [cit. 2021-02-20]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b08383>
- [20] HAN, Dong, Cuncun WU, Qiaohui ZHANG, et al. *Solution-Processed Cu₉S₅ as a Hole Transport Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells* [online]. 2018, **10**(37), 31535-31540 [cit. 2021-02-20]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b08888>
- [21] Spiro-OMeTAD. In: *Ossila* [online]. 2020 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/spiro-ometad?variant=23115455681>
- [22] PTAA for Perovskite Applications. In: *Ossila* [online]. 2020 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/ptaa-perovskites?variant=10553986497>

- [23] SEO, Ji-Youn, Ryusuke UCHIDA, Hui-Seon KIM, et al. Boosting the Efficiency of Perovskite Solar Cells with CsBr-Modified Mesoporous TiO₂ Beads as Electron-Selective Contact. *Advanced Functional Materials* [online]. 2018, **28**(15) [cit. 2021-02-26]. DOI: 10.1002/adfm.201705763. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201705763>
- [24] YE, Xiaoqin, Hanbing LING, Rui ZHANG, Zhiyue WEN, Shuaifeng HU, Takeshi AKASAKA, Jiangbin XIA a Xing LU. Low-temperature solution-combustion-processed Zn-Doped Nb₂O₅ as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2021-02-27]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227419. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775319314120>
- [25] QIU, Peng, Huiyun WEI, Yunlai AN, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of gallium nitride thin films on fluorine-doped tin oxide glass substrate for future photovoltaic application. *Ceramics International* [online]. Elsevier, 2020, 2020, , 5765-5772 [cit. 2021-02-27]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.026. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219332043>
- [26] SUÁREZ, María B., Clara ARANDA, Lorena MACOR, et al. Perovskite solar cells with versatile electropolymerized fullerene as electron extraction layer. *Electrochimica Acta* [online]. 2018, , 697-706 [cit. 2021-02-27]. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.196. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618322059>
- [27] WANG, Kang, Wenjing ZHAO, Jia LIU, et al. CO₂ Plasma-Treated TiO₂ Film as an Effective Electron Transport Layer for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, , 33989–33996 [cit. 2021-02-27]. DOI: 10.1021/acsami.7b11329. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.7b11329>
- [28] WANG, Yumeng, Dongdong WANG, Hao QU, Jiushan CHENG, Yi FANG, Chunmei ZHANG a Qiang CHEN. Performance enhancement of perovskite solar cells via modification of the TiO₂/perovskite interface with oxygen plasma treatment. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2021-02-27]. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.137786. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609020300031>
- [29] KE, Shanming, Bukui DU, Zhenggang RAO, Chun HUANG, Peng LIN, Yongming HU a Longlong SHU. Pulsed laser deposition of amorphous InGaZnO₄ as an electron transport layer for perovskite solar cells. *Journal of Advanced Dielectrics* [online]. 2019, **09**(05) [cit. 2021-02-28]. DOI: 10.1142/S2010135X19500425. ISSN 2010-135X. Dostupné z: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2010135X19500425>
- [30] WANG, Fengyou, Yuhong ZHANG, Meifang YANG, et al. Exploring low-temperature processed a-WO_x/SnO₂ hybrid electron transporting layer for perovskite solar cells with efficiency >20.5%. *Nano Energy* [online]. 2019, **63** [cit. 2021-02-28]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.06.021. ISSN 22112855. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285519305257>
- [31] GAO, Xiao-Xin, Wen LUO, Yi ZHANG, Ruiyuan HU, Bao ZHANG, Andreas ZÜTTEL, Yaqing FENG a Mohammad Khaja NAZEERUDDIN. Stable and High-Efficiency Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(9) [cit. 2021-03-10]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: [doi:10.1002/adma.201905502](https://doi.org/10.1002/adma.201905502)
- [32] AKIN, Seckin, Erdi AKMAN a Savas SONMEZOGLU. FAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells Employing Hexyl-Based Ionic Liquid with an Efficiency Over 20% and Excellent Long-Term Stability. *Advanced Functional Materials* [online]. 2020, **30**(28) [cit. 2021-03-10]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: [doi:10.1002/adfm.202002964](https://doi.org/10.1002/adfm.202002964)

- [33] LIU, Yuhang, Seckin AKIN, Alexander HINDERHOFER, et al. Stabilization of Highly Efficient and Stable Phase-Pure FAPbI₃ Perovskite Solar Cells by Molecularly Tailored 2D-Overlayers. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2020, **59**(36), 15688-15694 [cit. 2021-03-10]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.202005211
- [34] GAO, Bowen, Jing MENG, Jie LU a Rengao ZHAO. CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells with efficiency over 22% fabricated by green antisolvent method. *Materials Letters* [online]. 2020, **274** [cit. 2021-03-11]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2020.127995
- [35] GEFFROY, Camille, Eftychia GRANA, Takeru BESSHO, et al. P-Doping of a Hole Transport Material via a Poly(ionic liquid) for over 20% Efficiency and Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2020, **3**(2), 1393-1401 [cit. 2021-03-11]. ISSN 2574-0962. Dostupné z: doi:10.1021/acsaem.9b01819
- [36] SINGH, Neelima, Alpana AGARWAL a Mohit AGARWAL. Numerical simulation of highly efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell. *Solar Energy* [online]. 2020, **208**, 399-410 [cit. 2021-03-11]. ISSN 0038092X. Dostupné z: doi:10.1016/j.solener.2020.08.003
- [37] WANG, Pengyang, Renjie LI, Bingbing CHEN, Fuhua HOU, Jie ZHANG, Ying ZHAO a Xiaodan ZHANG. Gradient Energy Alignment Engineering for Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Over 23%. *Advanced Materials* [online]. 2019, **32**(6) [cit. 2021-03-11]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201905766
- [38] AHMMED, Shamim, Asma AKTAR, Md Hafijur RAHMAN, Jaker HOSSAIN a Abu Bakar Md ISMAIL. Design and simulation of a high-performance CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Cl_x)₃-based perovskite solar cell using a CeO_x electron transport layer and NiO hole transport layer. *Semiconductor Science and Technology* [online]. 2021, **36**(3) [cit. 2021-03-12]. ISSN 0268-1242. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6641/abd266
- [39] Indium Tin Oxides (ITO) - Material Information. In: *Information about nanomaterials and their safety assessment* [online]. [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/ito/material-information>
- [40] Titanium(IV) oxide. In: *Merck KGaA* [online]. 2020 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/14021?lang=en&ion=CZ>
- [41] WANG, Jinshu, Junshu WU a Hongyi LI. A Review of Mesoporous TiO₂ Thin Films. In: *Merck KGaA* [online]. 2020 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/review-of-mesoporous-tio2-thin-films.html>
- [42] Perovskite Precursor Ink (for Air Processing). In: *Ossila* [online]. [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/perovskite-ink-air?variant=1200243985>
- [43] Spiro-MeOTAD. In: *Merck KGaA* [online]. [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/792071?lang=en&ion=CZ>
- [44] Spin-coater- WS-650-8B. In: *Laurell Technologies Corporation* [online]. 2019 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://www.laurell.com/spin-coater/?model=WS-650-8B>
- [45] Solar Simulators. In: *Quantum Design Singapore* [online]. 2012 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: https://www.qd-singapore.com/solar_simulators.html
- [46] 2601B- KEITHLEY- Source Measure Unit. In: *Premier Farnell Limited* [online]. 2021 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <https://cz.farnell.com/keithley/2601b/sourcemeter-single-40v-10a/dp/2249943?st=keithley%202601b>

8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

8.1 Skratky

PSC	perovskitový solárny článok
ETL	elektrónová transportná vrstva
HTL	dierová transportná vrstva
n-i-p	štandardná štruktúra
p-i-n	invertovaná štruktúra
FTO	oxid cínu dopovaný fluórom
PEDOT:PSS	poly-(3,4-ethyléndioxytiofén) dopovaný polystyrén-sulfonátom
PCBM	fenyl-metyl ester kyseliny maslovej
ITO	zmes oxidu india a oxidu cínu
AFM	mikroskopia atomárnych síl
ALD	depozícia atómovej vrstvy
IL	iónová kvapalina
HMI	1-hexyl-3-metylimidazolum jodid
DMF	N, N-dimetylformamid
DMSO	dimetyl sulfoxid
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia

8.2 Symboly

V_{oc}	napätie naprázdno
J_{sc}	prúdová hustota prúdu nakrátko
FF	faktor plnenia
η	účinnosť fotovoltaikej konverzie